Untersuchungen an einer einstufigen kalten Flamme eines Methyläthyläther - Sauerstoff - Gemisches

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Martin Hattwig
aus Berlin

Göttingen 1966

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544311_0037

Untersuchungen an einer einstufigen kalten Flamme eines Methyläthyläther - Sauerstoff - Gemisches

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg - August - Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Martin Hattwig
aus Berlin

Göttingen 1966

D 7
Referent: Prof. Dr. W. Jost
Korreferent: Prof. Dr. W. Lüttke
Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1966

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Jost, danke ich für die Anregung und Förderung der vorliegenden Arbeit.

Allen Mitgliedern des Instituts, die diese Arbeit durch wertvolle Hinweise und Diskussionen unterstützt haben, sei ebenfalls gedankt, insbesondere den Herren Professor Dr. H. Gg. Wagner und Dr. K. Homann.

Für die Unterstützung bei den massenspektrometrischen Untersuchungen bin ich unserer Chemotechnikerin Fräulein R. Gotter sowie Herrn Dr. H. Nielsen vom Zentrallabor für Geochemie der Isotope an der Universität Göttingen zu Dank verpflichtet.

Schließlich danke ich den Herren unserer Werkstatt und Herrn Mechanikermeister W. Knorr für ihre Mithilfe beim Aufbau der verschiedenen Apparaturen.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Herstellung des Methyläthyläthers 4
   2.1. Darstellung und Reinigung 4
   2.2. Reinheitsprüfung und Bestimmung physikalischer Eigenschaften 4

3. Aufbau der Apparatur 6
   3.1. Der Brenner 6
   3.2. Gemischherstellung und Strömungsmessung . 10
      3.2.1. Eichung der Strömungsmesser . . . 12
   3.3. Übriges Zubehör 15

4. Meßverfahren 16
   4.1. Zündverfahren 16
   4.2. Flammenerscheinungen 17
   4.3. Temperaturmessung 18
   4.4. Konzentrationsmessung 19
      4.4.1. Messungen mit dem Gaschromatographen 20
      4.4.2. Kolorimetrische Analysen 22
   4.5. Massenspektrometrische Analysen 22

5. Ergebnisse 23
   5.1. Temperaturverlauf 23
   5.2. Konzentrationsverlauf 25
   5.3. Massenspektrometrisch nachgewiesene Komponenten 32

Seite

6. Diskussion der Ergebnisse 34

7. Zusammenfassung 59

8. Anhang 61

9. Literaturverzeichnis 62

1. Einleitung und Problemstellung

Die Oxidation von Gemischen vieler gasförmiger organischer Verbindungen mit Luft oder Sauerstoff verläuft bereits bei Drucken und Temperaturen außerhalb der Explosionsgrenzen mit merklicher Geschwindigkeit, ohne daß dabei echte Flammen mit Temperaturerhöhungen von vielen hundert Grad in der Reaktionszone auftreten, und ohne daß die Reaktionsprodukte sich nach dem Abklingen der Umsetzung auch nur annähernd im chemischen Gleichgewicht befinden. Unter geeigneten Bedingungen beobachtet man aber, daß diese Vorgänge mit flammenähnlichen Erscheinungen ablaufen, das heißt, die Reaktion breitet sich in Form einer schwach leuchtenden Verbrennungsfront in das Frischgas hinein aus. Die lineare Ausbreitungsgeschwindigkeit ist sehr niedrig und beträgt nur wenige $cm.s^{-1}$. Das Spektrum der Leuchterscheinung unterscheidet sich stark von den Spektren heißer Flammen der vorgemischten entsprechenden Verbindungen und besteht unter anderem aus den Banden des angeregten Formaldehydmoleküls. Die Reaktionsprodukte enthalten stets merkliche Mengen von Aldehyden. Man bezeichnet derartige Oxidationserscheinungen als kalte Flammen.

Kalte Flammen wurden nach frühen Beobachtungen durch DAVY (siehe bei [1]) zuerst von W. H. PERKIN sen. [1] untersucht und waren seit etwa 1928 der Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Das Interesse an kalten Flammen ist nicht nur akademischen, sondern auch technischen Ursprungs, denn man weiß seit langem, daß das Klopfverhalten eines Kraftstoffes in Verbrennungsmotoren eng mit seiner Fähigkeit zusammenhängt, kalte Flammen zu bilden [2] [3] [4]. Außerdem hofft man, mit Hilfe

von kalten Flammen wertvollere organische Grundstoffe billig aus Erdölfraktionen herstellen zu können [51]. (Ein diesbezügliches Patent wurde 1955 in den USA erteilt [5]).

Großes Interesse besitzen kalte Flammen aber vor allem in der Kinetik der Oxidation gasförmiger organischer Verbindungen, da es mit ihnen möglich ist, stabile Zwischenprodukte und damit die Anfangs- und Zwischenstufen solcher Oxidationsvorgänge genauer zu untersuchen.

Kalte Flammen wurden zunächst vor allem nach der sogenannten statischen Methode (siehe z. B. [6]), in einfachen Strömungsreaktoren (siehe z. B. [7] [9] [10]) und in Motoren (siehe z. B. [8]) untersucht. Im Jahre 1940 gelang es MACCORMAC und TOWNEND [11], in konischen Strömungsreaktoren stabil brennende kalte Flammen zu erzeugen. Die ersten beiden Methoden haben den Nachteil, daß Wandeinflüsse meist eine bedeutende Rolle spielen und daß die Ergebnisse vor allem bei der ersten Methode nur bei strikter Einhaltung einer festgelegten Arbeitsweise einigermaßen reproduzierbar sind. Bei der dritten Methode sind unter anderem die Einflüsse des Schmiermittels und der Produkte der vorangegangenen Umsetzung nicht auszuschalten. Bei der Untersuchung in konischen Strömungsreaktoren werden diese Nachteile zwar weitgehend vermieden, jedoch ist es hier schwierig, eine für die Probenahme und für optische Untersuchungen hinreichend flache Flamme zu stabilisieren. Entscheidende Fortschritte waren erst möglich, als es gelang, flache kalte Flammen auf Brennern zu stabilisieren, und als es gelang, die Vorreaktionen in adiabatisch komprimierten Brennstoff-Luft-Gemischen durch plötzliche Expansion

schnell abzubremsen. Diese beiden Verfahren schalten Wandreaktionen weitgehend aus und gestatten es, den Ablauf der langsamen Oxidation räumlich beziehungsweise zeitlich aufzulösen. Sie ermöglichen damit wesentlich detailliertere Aussagen über den Reaktionsverlauf als die bisher üblichen Methoden.

Untersuchungen an auf Brennern stabilisierten kalten Flammen liegen bisher für die Brennstoffe Diäthyläther [12] bis [14], [19] bis [24], Dimethyläther [13] [14] [25], Acetaldehyd [14] [21], Aceton [25], n-Hexan [13], n-Heptan [13] [21] und n-Propanol [15] vor.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus Messungen des Verlaufs von Konzentrationen stabiler Produkte und des Verlaufs der Temperatur in einer kalten Flamme des Methyläthyläthers Aussagen über den Reaktionsablauf zu gewinnen und diese mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen am Diäthyläther zu vergleichen. Weiter sollte geprüft werden, ob sich das Verfahren zur Untersuchung mit markierten Atomen eignet und welche Verfahren dafür zweckmäßig sind.

2. Herstellung des Methyläthyläthers

2.1. Darstellung und Reinigung

Zur Darstellung und Reinigung des Methyläthyläthers wurde die Synthese nach WILLIAMSON [26] [27] gewählt:

$$NaOCH_3 + C_2H_5J \longrightarrow NaJ + CH_3OC_2H_5$$

Das Rohprodukt enthält noch einige Prozent an Verunreinigungen, und wird durch Destillation in einer Füllkörperkolonne mit etwa 40 theoretischen Böden bei einem Rücklaufverhältnis von 15 : 1 gereinigt. Darstellung und Reinigung des Methyläthyläthers wurden in einer Stickstoffatmosphäre vorgenommen, damit die Bildung von Ätherperoxiden vermieden wurde.

2.2. Reinheitsprüfung und Bestimmung physikalischer Eigenschaften

Die Reinheit wurde durch Aufnahme der Schmelzkurve, sowie durch Gaschromatographie und durch Massenspektrometrie kontrolliert.

Die Schmelzkurve wurde nach dem Verfahren von SMIT [28] in der von BRUNKEN [29] beschriebenen Apparatur aufgenommen. Es ergab sich, daß der Methyläthyläther weniger als 0,05 Prozent an solchen Verunreinigungen enthielt, die mit dem Methyläthyläther keine Mischkristalle bilden.

Durch gaschromatographische und massenspektrometrische Analysen konnte gezeigt werden, daß es sich dabei um

n-Butan handelt, das als Verunreinigung in dem zur Synthese verwendeten Äthyljodid enthalten ist. Sowohl gaschromatographisch als auch massenspektrometrisch konnten keine weiteren Verunreinigungen im Methyläthyläther nachgewiesen werden.

In der Apparatur zur Bestimmung der Schmelzkurve wurde auch der Schmelzpunkt des Methyläthyläthers bestimmt. Er liegt bei - 139 ± 1 °C. Literaturangaben über den Schmelzpunkt von Methyläthyläther liegen nicht vor, so daß keine Vergleichsmöglichkeiten bestehen. Der Siedepunkt wurde ebenfalls bestimmt *) und ergab sich zu + 6,7 ± 0,2 °C. Er stimmt damit recht gut mit dem von IPATIEFF und BURWELL [30] angegebenen Wert von 6,6 °C überein. (Andere Angaben z. B. USSANOWITSCH und ROSENTRETER [64] 7 °C, BERTHOUD und BRUM [31] 7,6 °C, COTTON und LETO [32] 10 °C).

*) Die Bestimmung erfolgte in einer kleinen Apparatur nach Cotrell.

3. Aufbau der Apparatur

Der Aufbau der Apparatur ist schematisch in Abbildung 1 dargestellt:

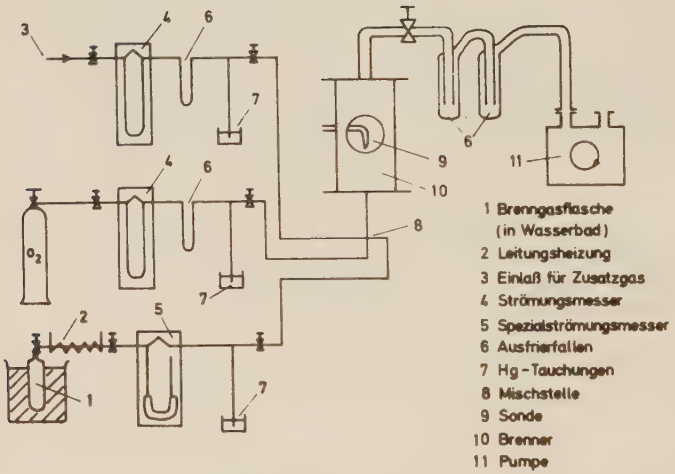


Abb. 1

3.1. Der Brenner

Das Brennergehäuse hat eine Grundfläche von 17 x 17 cm und eine Höhe von 34 cm. Es ist aus Stahlblech von 4 mm Stärke geschweißt. Zwei der vier Seitenflächen sind mit Fenstern aus Starkglas versehen, die Öffnungen der bei-

den anderen Seitenflächen sind mit Abdeckplatten aus Messing verschlossen. Die Abdeckplatten besitzen Öffnungen, durch die Sonden, Thermoelemente oder Zündeinrichtungen in das Innere des Brenners eingeführt werden können.

Den eigentlichen Flammenhalter zeigt Abbildung 2:

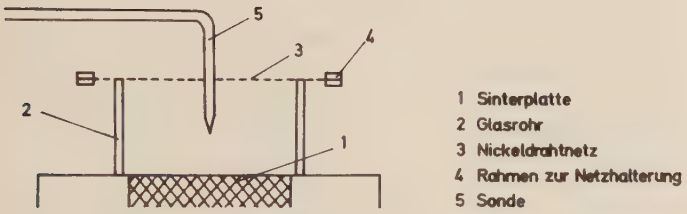


Abb. 2

Normalerweise werden kalte Flammen auf Brennern nach EGERTON und POWLING [33] [34] untersucht. (Siehe zum Beispiel bei FORMANEK [15], W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [20] und GAYDON und WOLFHARD [35]). Bei diesen Brennern wird die Flamme zwischen einer „Matrix" aus zusammengerolltem, aufrecht stehendem Wellblech oder feinen, aufrecht stehenden Röhrchen und einem feinmaschigen Drahtnetz stabilisiert. Diese Anordnung hat den Vorteil, daß die Strömungsgeschwindigkeit des Gemischs bis auf die äußerste Randzone über die gesamte

Brennerfläche gleich ist. Die „Matrix" erwärmt sich jedoch beim Betrieb des Brenners, insbesondere dann, wenn zweistufige kalte Flammen darauf stabilisiert werden. Diese Erwärmung hat zwei Nachteile: Erstens können die in der Matrix erreichten Temperaturen verhältnismäßig hoch sein (siehe zum Beispiel die Angaben bei GAYDON und WOLFHARD [35] und bei W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [24]), so daß dann heterogene Vorreaktionen des Gemisches innerhalb der Matrix wahrscheinlich sind. Zweitens kann es sehr lange dauern, bis sich eine konstante Temperatur in der Matrix eingestellt hat. W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [24] mußten aus diesem Grunde nach dem Zünden der Flamme über eine Stunde warten, bis sich eine konstante Temperaturverteilung im Brenner eingestellt hatte. Ein solches Arbeitsverfahren mußte im vorliegenden Fall schon deshalb vermieden werden, weil der Brennstoffverbrauch möglichst niedrig gehalten werden sollte. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Brenner besaß deshalb statt der Matrix eine Platte aus Sinterbronze *), in der dünnes Kupferrohr als Kühlschlange verlegt war. Solche Sinterplatten sorgen ebenfalls für eine gleichmäßige Strömungsgeschwindigkeit über den ganzen Brennerquerschnitt. Sinterplatten zur Flammenstabilisierung wurden erstmals von BEHRENS [36] verwendet. Sie sind später vor allem durch BOTHA und SPALDING [37] bekannt geworden. Der Aufbau solcher Brennerplatten ist zum Beispiel bei BONNE [38] beschrieben.

Die Temperatur des Kühlwassers für die Brennerplatte wurde durch einen Thermostaten auf 90 °C gehalten. Bei

*) Hersteller: Deutsche Edelstahlwerke; Typ Siperm B

dieser Temperatur ist die Geschwindigkeit heterogener Vorreaktionen des Gemisches in der Sinterplatte praktisch gleich null. Gaschromatographische Analysen des Gemisches vor und hinter der Sinterplatte zeigten keine Veränderungen der Zusammensetzung. Es ist zweckmäßig, mit erhöhter Kühlwassertemperatur zu arbeiten, da kalte Flammen bei um so niedrigeren Drucken stabilisiert werden können, je höher die Vorheiztemperatur des Gemisches ist. (Diesbezügliche Angaben für kalte Flammen von Diäthyläther-Luft-Gemischen findet man bei K. SPENCE und D. T. A. TOWNEND [39]).

Auf dem Flammenhalter steht ein Glasrohr von 50 mm innerem Durchmesser und 30 mm Höhe. Das Glasrohr besteht aus Pyrexglas und ist an den Enden sehr gut plangeschliffen. An seinem oberen Ende wird es durch ein feinmaschiges Nickeldrahtnetz (Maschenweite 0,5 mm) abgeschlossen. Weitmaschige Drahtnetze sind zur Stabilisierung kalter Flammen weniger geeignet, weil die Störungen der Gasströmung, die während des Zündvorgangs (siehe Abschnitt 4.1) oberhalb des Drahtnetzes auftreten, sehr leicht durch die weiten Maschen „hindurchgreifen" und die unterhalb des Netzes brennende kalte Flamme wieder zum Erlöschen bringen. Durch ein Loch in dem Drahtnetz kann ein Thermoelement oder eine Sonde in die Flamme eingeführt werden. Sowohl Glasrohr als auch Drahtnetz sind zur Stabilisierung der kalten Flamme des Methyläthyläthers notwendig, ohne diese Hilfsmittel gelingt die Stabilisierung nicht.

Einige Zentimeter oberhalb des Drahtnetzes befindet sich eine gelochte Blechplatte, die beim Betrieb des Brenners ohne Glasrohr und Drahtnetz mit gewöhnlichen

vorgemischten Flammen für ein gleichmäßiges Strömungsprofil sorgt. Sie wurde mittels einer Kühlschlange aus Kupferrohr ebenfalls auf einer Temperatur von 90 °C gehalten. Dadurch ist der gesamte Brenner bereits vor der Zündung der kalten Flamme so warm, daß eine Kondensation der in der Flamme gebildeten Produkte wie zum Beispiel Wasser und Äthanol auch bei Atmosphärendruck verhindert wird.

3.2. Gemischherstellung und Strömungsmessung

Der Methyläthyläther wurde aus einer kleinen Brenngasflasche entnommen, die sich in einem auf 50 °C temperierten Wasserbad befand. Methyläthyläther hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von rund vier Atmosphären. - Gegenüber der Verwendung von Sättigern hat dieses Verfahren den Vorteil, daß es gefahrenloser und bequemer gehandhabt werden kann. (Da als Oxidans reiner Sauerstoff verwendet werden sollte, wäre mit der Bildung von Ätherperoxiden in den Sättigern zu rechnen gewesen !)

Die Leitung von der Brenngasflasche bis zum ersten Druckreduzierventil wird durch elektrische Heizung auf etwa 70 °C gehalten. Dadurch wird Tröpfchenbildung durch Kondensation und damit ungleichmäßige Strömung in dieser Leitung und im Ventil vermieden.

Der Sauerstoff wird aus einer Stahlflasche entnommen. Ein Kapillarströmungsmesser mit Differenzdruckmanometer dient zur Messung seiner Strömungsgeschwindigkeit. Dahinter ist eine kleine Ausfrierfalle für Wasser geschaltet.

Für die Messung der Strömungsgeschwindigkeit des Methyläthyläthers eignen sich die üblichen Kapillarströmungsmesser mit Differenzdruckmanometer nicht, da sich dieser Äther in Wasser und in allen in Frage kommenden Manometerflüssigkeiten genügend niedriger Dichte und Viskosität sehr leicht löst.

Es wurde daher ein Kapillarströmungsmesser mit einem Zweiflüssigkeitsmanometer gebaut, bei dem der Äther nur mit einer Quecksilberoberfläche in Berührung kommt. In Abbildung 3 ist dieser Strömungsmesser schematisch dargestellt.

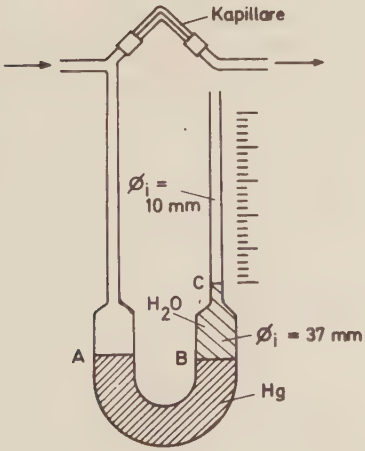


Abb. 3

Wählt man die Innendurchmesser der beiden Schenkel des U-Rohres so, wie in der Zeichnung angegeben, dann sind die Ausschläge des Manometers so groß, als sei es mit einer Flüssigkeit mit einer Dichte von etwa 3 $g \cdot cm^{-3}$ gefüllt *). Dieser Strömungsmesser hat sich gut bewährt. Bei den vorliegenden Messungen wurde zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit des Methyläthyläthers auch ein Rotamesser verwendet. Der beschriebene Strömungsmesser ist jedoch im Vergleich mit dem Rotamesser empfindlicher und genauer.

Hinter den Strömungsmessern der verschiedenen Gaszuleitungen zum Brenner befinden sich jeweils eine Quecksilbertauchung und ein Ventil. Mit diesen Anordnungen werden die Drucke hinter den jeweiligen Strömungsmessern kontrolliert und auf eine Atmosphäre geregelt.

3.2.1. Eichung der Strömungsmesser

Die Strömungsmesser für Sauerstoff und Zusatzgase wurden in der üblichen Weise nach der „Seifenblasenmethode" geeicht. Bei dieser Methode wird die Laufzeit einer Seifenlösungsmembran zwischen zwei Marken eines kalibrierten Glasrohres gemessen.

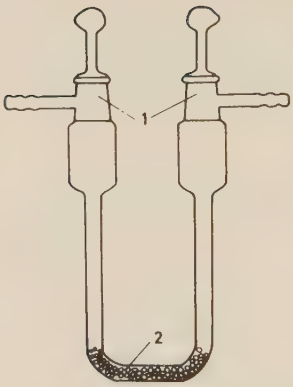
---

*) Erhöht man den Druck über dem linken Quecksilbermeniskus zum Beispiel um 21 Torr, so sinkt der Quecksilbermeniskus bei A um etwa 7 mm, im rechten Teil des U-Rohrs (bei B) steigt er um denselben Betrag, während der Wassermeniskus im engen Abschnitt des rechten Teils des U-Rohrs (bei C) um rund 96 mm steigt.

Für die Eichung der Strömungsmesser für Metyläthyläther eignet sich diese Methode jedoch wegen der Löslichkeit des Methyläthyläthers in Wasser nicht. Aus demselben Grunde können auch andere Eichverfahren, bei denen zum Beispiel Wasser aus einer Flasche verdrängt wird, nicht verwendet werden.

Geeignet ist jedoch die Methode, bei der die Menge Substanz, die während einer bestimmten Zeit durch den Strömungsmesser geflossen ist, ausgefroren und gewogen wird. Für Methyläthyläther müssen die Ausfrierfallen gegen inneren Überdruck dicht sein, da dieser Äther bei Zimmertemperatur bereits einen Dampfdruck von 1,5 Atmosphären besitzt. Außerdem müssen die Fallen ein verhältnismäßig niedriges Gewicht haben, damit kleine Massenunterschiede ihrer Füllung auf den üblichen Analysenwaagen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Diese Anforderungen wurden von den in Abbildung 4 dargestellten Fallen gut erfüllt. Die bei diesen Fallen verwendeten „umgekehrten Schiffschen Hähne" haben Küken, die durch den inneren Überdruck in ihren Sitz gepreßt werden. Diese Hähne bewährten sich wesentlich besser als andere Hähne, bei denen die Küken durch Federkraft oder durch Anziehen von auf dem Kükenschaft angebrachten Muttern in den Sitz gepreßt werden. Aus den oben beschriebenen Fallen entwichen maximal 2 mg von etwa 300 mg einkondensiertem Methyläthyläther in 24 Stunden.

Das Ausfrieren erfolgte bei einer Temperatur von - 125 °C. Bei dieser Temperatur ist der Äther noch flüssig, so daß Verstopfungen der Falle und damit Störungen der Strömung durch abgeschiedene Kristalle ver-



1 „umgekehrte Schiffsche Hähne"

2 feine Glasperlen

Abb. 4

mieden werden. Der Dampfdruck des Äthers ist jedoch sehr niedrig, wie man durch Extrapolation der Messungen von BERTHOUD und BRUM [31] feststellen kann. Der Äther wird bereits in einer Falle vollständig auskondensiert, was durch Hintereinanderschalten von zwei Fallen nachgewiesen wurde.

3.3. Übriges Zubehör

Die Abgase des Brenners werden von einer Drehschieberpumpe *) abgesaugt. Der Druck im Brennergehäuse wird durch Ventile in der Abgasleitung geregelt. Zur Schonung der Pumpe sind zwei Kühlfallen in die Abgasleitung geschaltet, die auf - 78 °C gehalten werden.

Die Verbindungsleitungen zwischen den Vorratsflaschen und dem Brenner bestehen aus Kupfer beziehungsweise aus Glas. Zur Regulierung der Gasströme dienen Bodensteinventile.

*) Hersteller: E. Leybolds Nachfolger; Typ S 12

4. Meßverfahren

4.1. Zündverfahren

Bei Versuchen zur Zündung von kalten Flammen treten nicht selten heftige Explosionen auf, die oft zur Zerstörung der Apparatur führen. (Siehe die Angaben bei verschiedenen Autoren, zum Beispiel bei D. T. A. TOWNEND [40], B. LEWIS und G. VON ELBE [4] und H. FORMANEK [15]). Das bei der vorliegenden Arbeit angewendete Zündverfahren ist hingegen praktisch gefahrlos und soll deshalb hier mitgeteilt werden:

Das Hauptventil in der Abgasleitung wird geschlossen und die Vakuumpumpe in Betrieb gesetzt. Die eine Seitenplatte des Brenners wird abgenommen. Dann wird dem Brenner reiner Brennstoff zugeführt und oberhalb des (im Abschnitt 3.1 beschriebenen) Drahtnetzes eine Diffusionsflamme des Äthers gezündet. Gibt man nun zu dem Brennstoff soviel Sauerstoff, daß ein sehr fettes Gemisch entsteht (im vorliegenden Fall enthielt das Gemisch nur etwa ein Viertel der zur vollständigen Verbrennung benötigten Sauerstoffmenge), so beobachtet man schon nach wenigen Sekunden unterhalb des Drahtnetzes eine dünne, blau leuchtende Flamme. Es handelt sich hierbei um die im angelsächsischen Schrifttum [4] [13] als „coalesced flame" bezeichnete Flammenerscheinung. Das Brennergehäuse wird nun wieder durch das Seitenblech verschlossen, wobei die Diffusionsflamme oberhalb des Drahtnetzes erlischt. Durch allmähliches Öffnen des Hauptventils und Nachregulieren der Ventile in den Brennerzuleitungen wird dann der Druck im Brennergehäuse auf den gewünschten Wert abgesenkt.

An dem Stabilisierungsdrahtnetz setzen sich beim Zündvorgang geringe Mengen Ruß ab, der mit einer feinen Bürste ab und zu entfernt wird. Die kalte Flamme selber brennt ohne Rußerscheinung.

4.2. Flammenerscheinungen

Die Tieftemperaturflamme des Methyläthyläthers zeigt ähnliche Erscheinungen, wie sie an Diäthyläther beobachtet worden sind [13] [20]. Erhöht man zum Beispiel bei Atmosphärendruck den Brennstoffanteil im Gemisch immer mehr, so nimmt die Flammengeschwindigkeit ab, und die Flamme erlischt schließlich. Erhöht man dagegen den Sauerstoffanteil, so beobachtet man den allmählichen Übergang von der kalten Flamme zur rußenden Flamme und von da zur grün leuchtenden, fetten, heißen vorgemischten Flamme. Erniedrigung des Drucks bei fest eingestelltem Gemischverhältnis führt zur Auftrennung der „coalesced flame" in eine Zweistufenflamme. Wird der Druck unter 220 Torr gesenkt, erlischt die zweite Stufe nach einiger Zeit, und man kann im verdunkelten Raum die eigentliche einstufige kalte Flamme beobachten. Die Farbe der Flamme ist ein fahles Graublau. Mit einem Spektroskop beobachtet man die zum Beispiel bei EMELEUS [9] und bei PEARSE und GAYDON [41] wiedergegebenen Banden des angeregten Formaldehydmoleküls. Unter den gewählten Versuchsbedingungen (Durchmesser der Sinterplatte 46 mm) erlischt die kalte Flamme unterhalb von 165 Torr.

Es ist zweckmäßig, Untersuchungen an vorgemischten Flammen bei möglichst niedrigem Druck vorzunehmen,

da die Dicke der Reaktionszone der Flamme dem Druck in erster Näherung umgekehrt proportional ist. (Siehe die Messungen von U. BONNE, TH. GREWER und H. GG. WAGNER [42] und bei GAYDON und WOLFHARD [35]). Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Messungen wurden deshalb an einer einstufigen kalten Flamme bei 190 Torr gemacht. Die Dicke der Leuchtzone betrug etwa 4 mm. Die Flamme hatte die Form einer flachen Scheibe, deren äußerster Rand ein wenig nach oben gebogen war. Die Verbrennungsgeschwindigkeit betrug etwa 4,5 $cm \cdot s^{-1}$ (bezogen auf die Gastemperatur am Ende der Vorheizzone). Das dem Brenner zugeführte Gemisch bestand aus 50,2 Molprozent Methyläthyläther und 49,8 Molprozent Sauerstoff. Die Kennzahl λ*) hatte den Wert 4,5. Es wurde also ein sehr fettes Gemisch verwendet.

4.3. Temperaturmessung

Die Temperatur in der Flamme wurde mit einem dünnen Platin-Platin/Rhodium-Thermoelement bestimmt. Der Durchmesser der Drähte und der Schweißstelle betrug 0,1 mm. Das Thermoelement befand sich zum Schutz gegen Temperaturveränderung durch von der Metalloberfläche katalysierte Reaktionen in einer Quarzkapillare von 0,3 mm äußerem Durchmesser. Die Form des Thermoelements zeigt

---

*) Definition: $\lambda = \dfrac{c_{Brennstoff} \cdot c_{Sauerstoff\ stöch.}}{c_{Sauerstoff} \cdot c_{Brennstoff\ stöch.}}$

Dabei sind $c_{Brennstoff}$ und $c_{Sauerstoff}$ die tatsächlich im Gemisch vorhandenen Konzentrationen, während der Index „stöch." sich auf die Konzentrationen bezieht, die in einem stöchiometrischen Gemisch vorhanden sein würden.

Abbildung 5. Durch diese Form wurden die Temperaturverluste der Schweißstelle durch Wärmeleitung längs der Thermoelementdrähte klein gehalten.

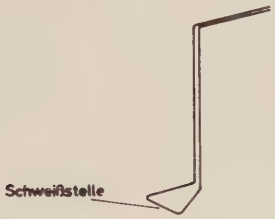


Abb. 5

Eine Abschätzung ergab, daß die vom Thermoelement gemessene Temperatur wegen der Energieverluste des Thermoelements durch Strahlung höchstens zehn Grad tiefer liegen sollte als die Gastemperatur.

4.4. Konzentrationsmessung

Die Gasproben wurden aus der kalten Flamme durch eine dünne Quarzsonde abgesaugt. Die Öffnung der Sondenspitze hatte einen Durchmesser von 50 μ. Der Abstand zwischen Sondenspitze und Brennerplatte wurde mit einem Kathetometer bestimmt. Mit der eigentlichen Probenahmeapparatur war die empfindliche Sonde zur Schonung durch ein kurzes Stück Teflonschlauch verbunden. Die Probenahmeapparatur bestand aus einem Manometer zur Bestimmung

des Drucks im Probenahmegefäß und aus einem Einlaßsystem für Helium.

Die Proben wurden der Flamme nach folgendem Verfahren entnommen: Zunächst wurden die in die Sonde eintretenden Gase etwa zehn Minuten lang durch das Probenahmegefäß in eine rotierende Vakuumpumpe gesaugt. Der Druck hinter der Sonde betrug dabei etwa 1,5 Torr. Dann wurde die Verbindung zwischen Vakuumpumpe und Probenahmegefäß durch einen Quetschhahn unterbrochen und so lange gewartet, bis der Druck im Probengefäß 45 Torr erreicht hatte. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei diesem Probenenddruck noch kein Weiterreagieren der abgesaugten Gase in der Sonde nachzuweisen war. Dann wurde die Verbindung zwischen Probenahmegefäß und Sonde unterbrochen und der Druck im Probenahmegefäß durch langsames Einlassen von Helium bis auf 760 Torr gesteigert, schließlich das Probenahmegefäß von der Apparatur abgenommen und die Probe in die Probenschleife des Gaschromatographen übergeführt.

Das beschriebene Arbeitsverfahren vermeidet weitgehend Fehler durch Adsorption von Probenbestandteilen an den Wänden des Probengefäßes und Fehler, die bei der Vortrennung des Gemisches durch teilweise Kondensation entstehen.

4.4.1. Analysen mit dem Gaschromatographen

Die Analysen wurden mit einem handelsüblichen Gaschromatographen *) ausgeführt. Die Analysenbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

---

*) Hersteller: Perkin-Elmer & Co.; Typ F 6 / 3 T

Tabelle 1

Bedingungen bei den gaschromatographischen Analysen

Säule	Temperatur	Bestimmte Verbindung
15 % Polyäthylenglykol 1500 auf Kieselgur, Länge 4 m, (Perkin-Elmer-Säule K)	100 °C	Methyläthyläther Acetaldehyd Methanol Äthanol Wasser
Molekularsieb 5 Å, Länge 2 m, (Perkin-Elmer-Säule I)	20 °C	Wasserstoff Sauerstoff Stickstoff (zur Leckkontrolle !) Methan Kohlenmonoxid
Kieselgel, Länge 2 m, (Perkin-Elmer-Säule J_o)	50 °C	Äthan Äthylen Kohlendioxid
20 % Diäthylhexylsebacinat + Sebacinsäure auf Kieselgur, Länge 2 m, (Perkin-Elmer-Säule BA)	100 °C	Essigsäure

Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases betrug stets 60 $cm^3 \cdot min^{-1}$. Als Detektor diente ein Thermistordetektor.

Die einzelnen, vom Gaschromatographen getrennten Sub-

stanzen wurden durch ihre Retentionsvolumina, durch Zumischen der vermuteten Substanz, durch spezifische Reaktionen und nötigenfalls durch massenspektrometrische Untersuchung identifiziert.

4.4.2. Kolorimetrische Analysen

Die gaschromatographische Abtrennung und quantitative Analyse von Formaldehyd verläuft unbefriedigend [43], was vor allem auf die Polymerisationsneigung dieser Verbindung zurückzuführen ist. Zur Bestimmung des Gehalts der Flammengase an Formaldehyd muß daher auf klassische Analysenverfahren zurückgegriffen werden. Hier wurde das von BRICKER und JOHNSON [44] beschriebene kolorimetrische Verfahren mit Chromotropsäure benutzt. Die Eichkurve wurde mit Lösungen von Trioxan *) aufgenommen, deren Formaldehydgehalt vorher jodometrisch bestimmt worden war.

4.5. Massenspektrometrische Analysen

Zur Ergänzung der gaschromatographischen Analysen wurden auch qualitative Analysen mit einem Massenspektrometer **) ausgeführt. Die Temperatur des Einlaßsystems betrug 100 °C, die Temperatur der Ionenquelle betrug 250 °C. Alle Untersuchungen wurden bei Elektronenenergien von 12,8 und 70 Elektronenvolt ausgeführt.

---

*) Trioxan ist ein Trimeres des Formaldehyds.

**) Hersteller: F. Krupp Meß- und Analysentechnik, Typ CH 4

5. Ergebnisse

5.1. Temperaturverlauf

Die Ergebnisse der Temperaturmessungen zeigt Abbildung 6. Danach verläßt das Gasgemisch die Sinterplatte mit 90 °C. Die Vorheizzone reicht etwa bis zum Punkt B, was auch durch die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen bestätigt wird. Dort hat das Gemisch eine Temperatur von etwa 140 °C erreicht. Dahinter beginnt die Reaktionszone. Der beobachtete Temperaturverlauf stimmt recht gut mit Messungen von FRISTROM [45] an der ersten Stufe von zweistufigen kalten Flammen von Diäthyläther überein. Der hinter diesem Punkt beobachtete verhältnismäßig starke Abfall der Temperaturkurve dürfte auf den Einfluß des Stabilisierungsdrahtnetzes zurückzuführen sein. Auf Grund dieser Beobachtung wurden der Flamme jenseits dieses Punktes auch keine Gasproben entnommen. Die in der Flamme im Maximum erreichte Temperatur von 440 °C (713 °K) stimmt ebenfalls recht gut mit entsprechenden Beobachtungen von FRISTROM [45], R. E. DONOVAN und W. G. AGNEW [12] und W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [24] an Diäthylätherflammen überein. Wie schon erwähnt, dürfte die tatsächliche Gastemperatur etwas höher als die gemessene liegen, wobei die maximale Abweichung bei Punkt C auftritt und höchstens zehn Grad betragen sollte.

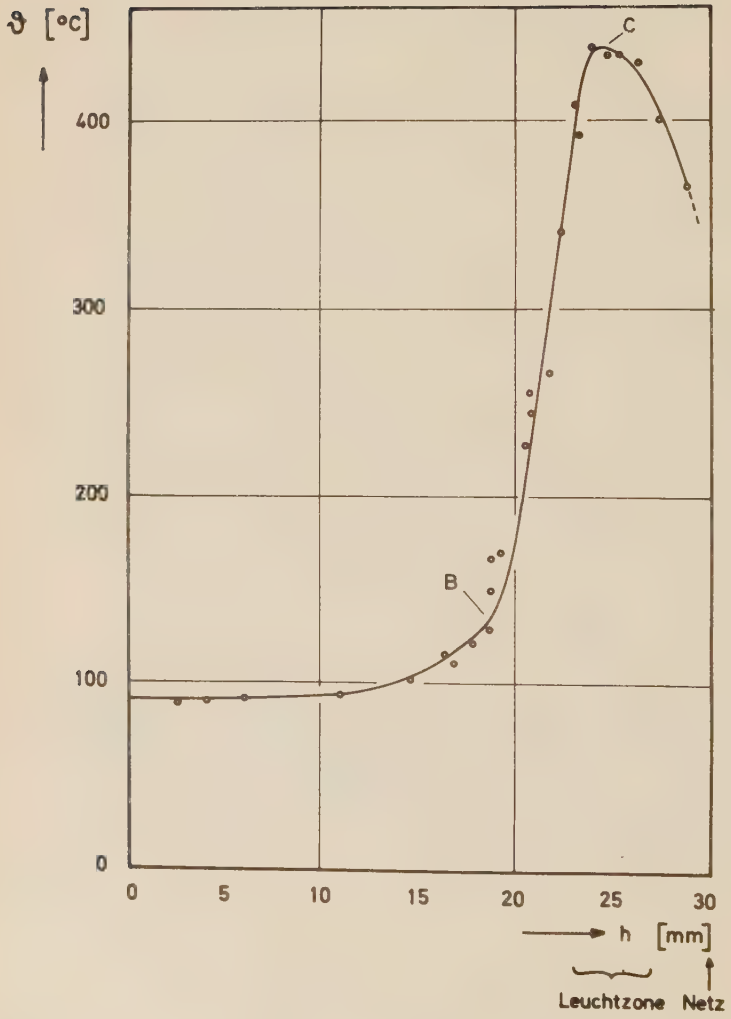


Abb. 6

5.2. Konzentrationsverlauf

Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen sind in den Abbildungen 7 bis 10 als Molenbrüche der Komponenten gegen die Höhe über der Brennerplatte dargestellt. Bei dieser Darstellungsweise gehen die Konzentrationsänderungen als Folge der Temperaturerhöhung in der Flamme bei unverändertem Druck nicht ein. Außerdem müssen die Absolutkonzentrationen aus den Molenbrüchen mittels der Temperaturmessungen bestimmt werden, so daß Fehler in den Temperaturmessungen die Konzentrationsangaben beeinflussen. Die verschiedenen analysierten Stoffe lagen in der Flamme in maximalen Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-10}$ bis etwa $4{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol·cm^{-3} vor.

Wie man sieht, werden in der Flamme bis zur Höhe 27 mm etwas weniger als fünfzig Prozent des Brennstoffes umgesetzt. Der Abfall der Molenbrüche der Ausgangsstoffe beginnt übereinstimmend mit dem ersten Auftreten der Reaktionsprodukte bei Punkt B der Temperaturkurve. Die wichtigsten Oxidationsprodukte sind Wasser, Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol und Äthanol. Demgegenüber sind die anderen Produkte nur in wesentlich geringeren Mengen vorhanden.

Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Nachweisempfindlichkeit der Gaschromatographie-Detektoren für Wasserstoff auch unter günstigen Arbeitsbedingungen ziemlich niedrig ist. So konnten mit dem hier verwendeten Gerät unter den gewählten Versuchsbedingungen Wasserstoffkonzentrationen unter $3 \cdot 10^{-8}$ Mol·cm^{-3} nicht mehr eindeutig nachgewiesen werden. (Dies entspricht unter den gewählten Bedingungen etwa 1,5 Molprozent Wasserstoff in der Flamme). Andererseits

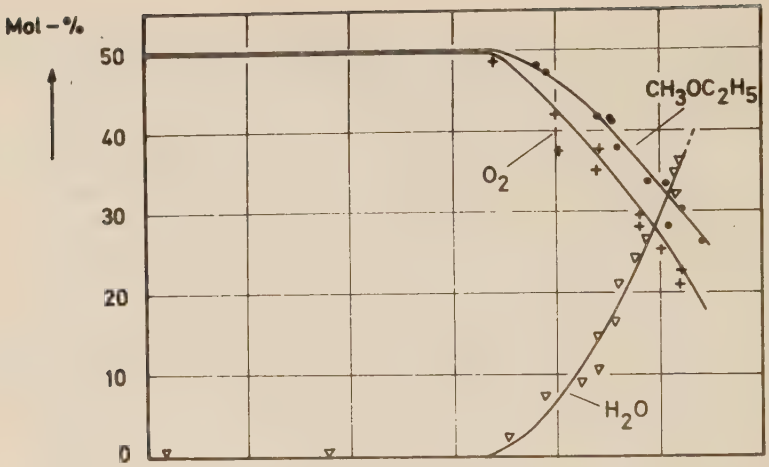


Abb. 7: Molenbrüche von $CH_3OC_2H_5$, O_2 und H_2O in Abhängigkeit von der Höhe

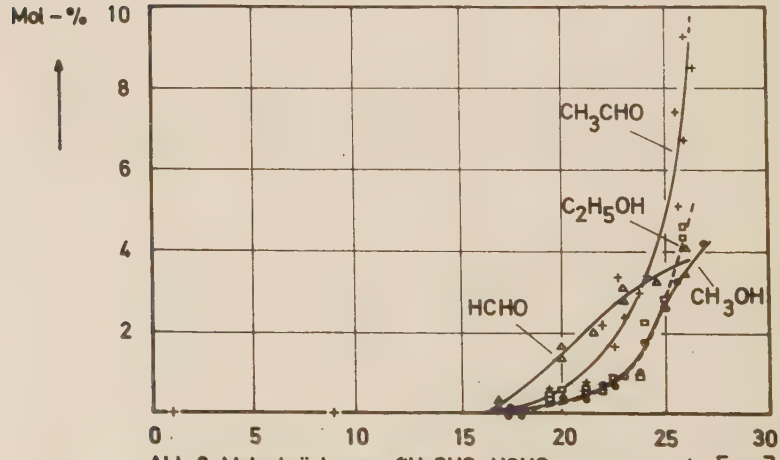


Abb. 8: Molenbrüche von CH_3CHO, HCHO, CH_3OH und C_2H_5OH in Abhängigkeit von der Höhe

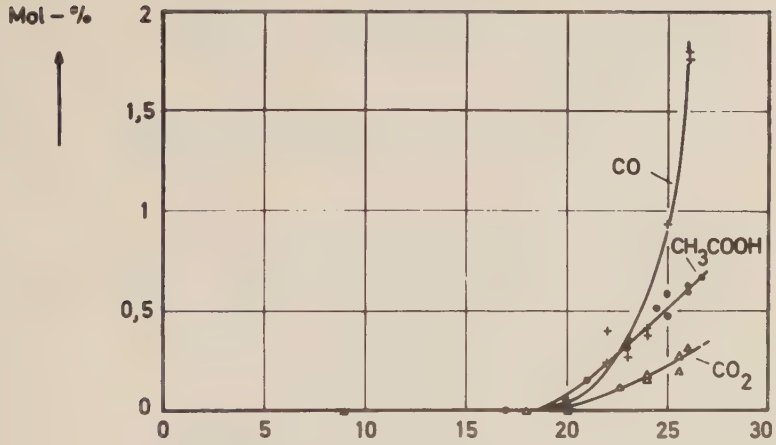


Abb. 9: Molenbrüche von CO, CO_2 und CH_3COOH in Abhängigkeit von der Höhe

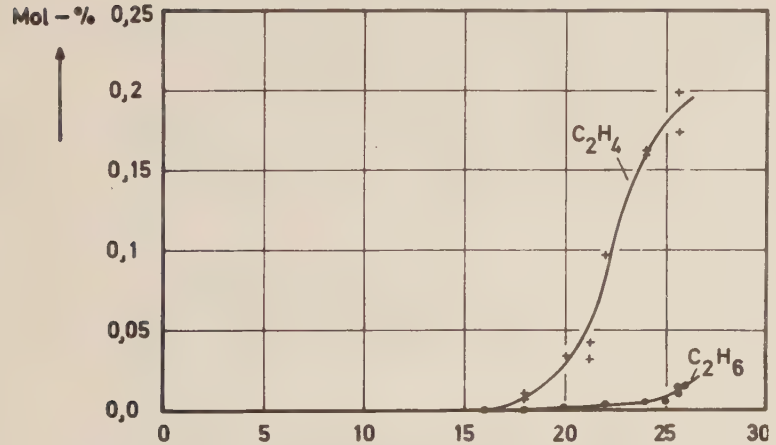


Abb. 10: Molenbrüche von C_2H_4 und C_2H_6 in Abhängigkeit von der Höhe

lassen eigene Abschätzungen auch durchaus die Möglichkeit offen, daß der in den ersten Stufen von zweistufigen kalten Flammen von Diäthyläther nachgewiesene Wasserstoff [13] [24] durch Diffusion aus der zweiten Stufe dorthin gelangt ist.

Methan wurde in den Produkten der kalten Flamme ebenfalls nicht gefunden. Die Konzentration dieser Verbindung muß daher unter der Nachweisgrenze von $4 \cdot 10^{-10}$ Mol·cm^{-3}, entsprechend 0,02 Molprozent Methan in der Flamme liegen. Dieser wichtige Befund wurde durch Zumischen von geringen Mengen Methan zu den aus der Flamme gezogenen Proben kontrolliert. In diesem Zusammenhang sind Arbeiten erwähnenswert, bei denen in den e r s t e n Stufen von kalten Flammen von Diäthyläther auch nur geringe Mengen [11] oder gar kein Methan [24] gefunden wurden.

Zur Bestimmung von Formaldehyd siehe Abschnitt 4.4.2. - In den Gaschromatogrammen (mit den Trennsäulen „K" beziehungsweise „I") wurden noch insgesamt drei weitere kleine Maxima gefunden. In allen drei Fällen reichten jedoch die geringen Substanzmengen nicht zur Identifizierung aus.

Die gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Hydroperoxiden nach CULLIS und FERSHT [46] wurde versucht, gab aber keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Geringe Mengen Wasserstoffperoxid oder Hydroperoxide sind in den Proben jedoch sicher anwesend. Dies konnte durch die charakteristische Farbreaktion mit schwefelsaurem Titanylsulfat in hinter der Probensonde ausge-

frorenen Flammengasen nachgewiesen werden.

Für Methanol und Äthanol wurde kein unterschiedlicher Konzentrationsverlauf gefunden. Methanol konnte zwar bereits in niedriger Höhe in der Flamme nachgewiesen werden als Äthanol, doch dürfte dies darauf beruhen, daß der Detektor des Gaschromatographen für Methanol etwa um den Faktor acht empfindlicher war als für Äthanol.

Ausgesprochene Intermediärprodukte, das heißt Verbindungen, deren Molenbruch in der Flamme ein ausgeprägtes Maximum durchläuft, wurden nicht gefunden. Solche Konzentrationsverläufe wurden übrigens auch nicht in den e r s t e n Stufen zweistufiger kalter Flammen von Diäthyläther beobachtet [24].

Jenseits des Punktes h = 27 mm wurden von den Flammengasen aus dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Grunde keine eingehenden Analysen gemacht.

Orientierende Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Konzentrationsänderung der meisten Produkte sich ab etwa h = 28 mm verlangsamte. Eine Ausnahme bildete das Kohlenmonoxid, dessen Konzentration weiter gleichmäßig zunahm.

Als Hauptzüge der Konzentrationsprofile lassen sich herausstellen:

1.) Die Molenbrüche der Ausgangsstoffe sinken bis zur Höhe von 27 mm auf etwa die Hälfte ihrer Anfangswerte ab, und zwar der Molenbruch des Sauerstoffs schneller, als der des Methyläthyläthers.

2.) Als Hauptprodukte beobachtet man Wasser, Acetaldehyd, Formaldehyd, Methanol und Äthanol. Dabei ist der Molenbruch des Wassers etwa so groß, wie die Summe der Molenbrüche der übrigen Reaktionsprodukte.
3.) Die Abwesenheit von Methan und wahrscheinlich auch von Wasserstoff (siehe Abschnitt 5.3) unter den Produkten.
4.) Das frühe Auftreten von Äthylen und das Fehlen weiterer ungesättigter Verbindungen.
5.) Die Konzentrationen von Methanol und Äthanol sind gleich hoch.

Die deutliche Streuung der Meßwerte beruht wahrscheinlich auf Bewegungen der Flamme. Wegen der verhältnismäßig steilen Konzentrationsgradienten genügen bereits geringe Positionsänderungen der Flamme, um starke Änderungen der gemessenen Konzentrationen hervorzurufen. Zudem macht die sehr geringe Leuchtintensität einer einstufigen kalten Flamme die Beobachtung von Flammenbewegungen schwierig. - Der Vorgang der Probenahme dauerte jeweils etwa fünfzehn Minuten. Während dieser Zeit waren die Schwankungen des Drucks im Brennergehäuse stets kleiner als $\pm$ 2 mm Hg. Die Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeiten von Methyläthyläther und Sauerstoff blieben unter der Nachweisgrenze (1 beziehungsweise 0,5 Prozent der für die hier untersuchte Flamme eingestellten Werte).

In den Abbildungen 11 bis 13 sind die Bilanzen für H-, C- und O-Atome in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner dargestellt. (Unter Bilanz ist die prozentuale Abweichung der aus den Ergebnissen der Analysen berechneten Atomzahl von der eingesetzten Atomzahl zu verste-

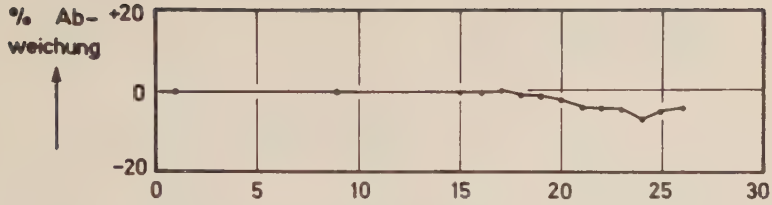


Abb.11: H – Atom – Bilanz
als Funktion der Höhe

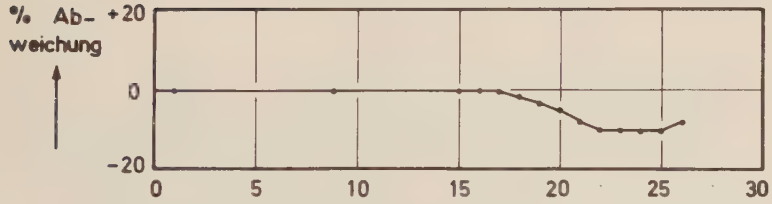


Abb.12: C – Atom – Bilanz
als Funktion der Höhe

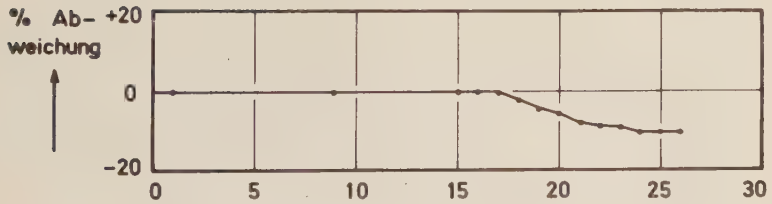


Abb.13: O – Atom – Bilanz
als Funktion der Höhe

hen). Die maximalen Abweichungen von 7 beziehungsweise 10 Prozent liegen im Bereich dessen, was bei den angewendeten Analysenmethoden erwartet werden kann. (Vergl. z. B. [47]).

5.3. Massenspektrometrisch nachgewiesene Komponenten

Die Proben wurden dem Einlaßsystem des Massenspektrometers ohne Vortrennung durch Ausfrieren der kondensierbaren Komponenten zugeführt, da es sich gezeigt hatte, daß dadurch die störende Überlagerung der Massenlinien mehrerer Stoffe im Bereich der Massenzahlen 28 bis 60 nicht zu beseitigen war.

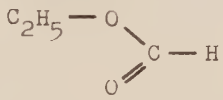
Diese Überlagerung, bei der zum Teil mehr als vier Komponenten in unterschiedlichem Maße zur Höhe einer Massenlinie beitragen, erschwert die qualitative Analyse solcher Gemische wie der vorliegenden außerordentlich. Aussagen sind daher vor allem über solche Komponenten zu erwarten, deren höchste Massenlinien außerhalb des Bereichs liegen, in dem die starke Überlagerung auftritt. Die Erniedrigung der Energie der die Moleküle ionisierenden Elektronen (hier auf 12,8 Elektronenvolt) beseitigt diese Schwierigkeiten nicht. Dabei geht zwar die hauptsächlich zur Überlagerung führende Bruchstückionenbildung deutlich zurück, gleichzeitig nehmen aber auch die Höhen der Massenlinien (wegen der abnehmenden Ionisationswahrscheinlichkeit) stark ab. Dadurch wird das Gerät so unempfindlich, daß man nur noch die Hauptkomponenten des Gemisches nachweisen kann.

Bei einer q u a n t i t a t i v e n Bestimmung der Einzelkomponenten solcher komplizierter Gasgemische, wie

sie die aus der kalten Flamme gezogenen Proben darstellen, würden aus demselben Grunde und aus anderen Gründen (zum Beispiel sehr langsame Einstellung von Adsorptionsgleichgewichten an den Wänden des Gaseinlaßsystems des Massenspektrometers) erhebliche Schwierigkeiten auftreten. Dies konnte durch Analyse von Gemischen bekannter Zusammensetzung gezeigt werden.

Im einzelnen wurden bei den massenspektrometrischen Analysen folgende Ergebnisse erhalten:

In den Proben konnte Ameisensäureäthylester



nachgewiesen werden. (Diese Verbindung hat man auch in kalten Flammen von Diäthyläther nachgewiesen [24]).

Die Anwesenheit sehr geringer Mengen Wasserstoff kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. - Die Höhe der Massenlinie bei der Massenzahl 58 kann nicht allein durch die Beiträge der Bruchstückionen des Methyläthyläthers und der Essigsäure erklärt werden. Man kann daher annehmen, daß in dem Gasgemisch außer den geringen Mengen Butan als Verunreinigung noch eine Komponente vorliegt, deren Molekülion oder häufigstes Bruchstückion das Masse/Ladung-Verhältnis von 58 aufweist. In Frage kommen dafür zum Beispiel Aceton oder Glyoxal. Die verantwortliche Komponente konnte jedoch aus den oben angegebenen Gründen nicht identifiziert werden.

Im übrigen bestätigten die Massenspektrogramme quali-

tativ die Ergebnisse der Analysen mit dem Gaschromatographen.

6. Diskussion der Ergebnisse

Eine Diskussion der vorgelegten Versuchsergebnisse hat sich vor allem um zwei Dinge zu bemühen. Sie sollte ein Verständnis der Stabilisierung der untersuchten Flamme ermöglichen. Außerdem sollte mit ihrer Hilfe eine zum mindesten qualitative Erklärung des Verlaufs der Konzentrationen der beobachteten Produkte und der Abwesenheit anderer Produkte erreicht werden.

Die erste Frage ist bei kalten Flammen nicht so trivial, wie es vielleicht erscheint. So kamen zum Beispiel W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [24] auf Grund der von ihnen gemessenen Temperatur- und Konzentrationsverläufe mittels einfacher thermochemischer Rechnungen zu dem Schluß, daß bei der von ihnen untersuchten zweistufigen kalten Flamme von Diäthyläther der weitaus größte Anteil der Energie hinter der zweiten Stufe der Flamme frei werde. Deshalb sollten die im wesentlichen endothermen Reaktionen, die in den davorliegenden Regionen der Flamme ablaufen, durch den Energietransport aus diesem Gebiet aufrecht erhalten werden. Es ist also interessant, zu erfahren, wie sich der vorliegende Fall hiervon unterscheidet und welche Rolle das Stabilisierungsdrahtnetz spielt.

Es wurde deshalb die (differentielle) überschüssige Reaktionsenthalpie für jeden Höhenabschnitt der Flamme

berechnet *). Dazu wurde für jeden Höhenabschnitt die Differenz aus der Enthalpie der jeweils verbrauchten Menge an Ausgangsstoffen und der Summe der Enthalpien der jeweils entstandenen Menge an Produkten bei der jeweiligen Temperatur berechnet. Die so berechneten Größen sind ein Maß für die in dem betreffenden Bereich von den Flammengasen an die Umgebung abgegebene Energie. Sie sind in Abbildung 14 - jeweils bezogen auf ein Mol Verbrauch an Ausgangsprodukten - gegen die Höhe über dem Brenner aufgetragen.

Die für die Berechnungen notwendigen Bildungsenthalpien und sonstigen thermochemischen Daten wurden mit Ausnahme der Daten für den Methyläthyläther bekannten Tabellenwerken entnommen (49) (50). Leider liegt für den Methyläthyläther nur der Wert der Bildungsenthalpie (48) und seine spezifische Wärme bei niedrigen Temperaturen (65) vor, so daß die spezifische Wärme bei höheren Temperaturen geschätzt werden muß. (Spektroskopische Daten liegen ebenfalls nicht vor). Dadurch bekommen die Berechnungen den Charakter von Abschätzungen.

Für die Berechnungen oberhalb von h = 27 mm wurde der weitere Konzentrationsverlauf abgeschätzt. Dies erscheint gerechtfertigt, da aus den in Abschnitt 2.5.2

---

*) Eingehendere thermochemische Berechnungen, zum Beispiel eine Kontrolle, ob die Energieerhaltungsgleichung für Flammen erfüllt ist (siehe zum Beispiel bei FRISTROM und WESTENBERG (47)), sind nicht sinnvoll, da hier viele dafür notwendige Größen nur sehr ungenau abgeschätzt werden können.

erwähnten orientierenden Messungen deutlich hervorging, daß in dieser Höhe die Steigung der Konzentrationskurven aller Produkte, außer der von Kohlenmonoxid, abnahm. Der Verlauf der überschüssigen Enthalpie wird daher in diesem Bereich durch die gestrichelt fortgesetzte Kurve sicher q u a l i t a t i v richtig wiedergegeben. Die Schwankungen der Kurve im Bereich zwischen h = 12 mm und h = 21,5 mm haben wahrscheinlich keine besondere Bedeutung. Der Verlauf der überschüssigen Energie wird in diesem Bereich wahrscheinlich besser durch die strichpunktierte Kurve wiedergegeben.

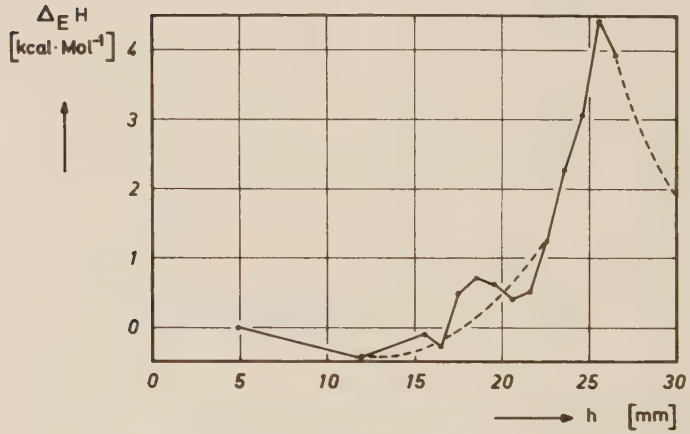


Abb. 14

Da sich die Flamme immer im gleichen Abstand vom N e t z stabilisiert, und aus dem Verlauf der Kurve der überschüssigen Enthalpie wird der im folgenden beschriebene Mechanismus der Flammenstabilisierung vorgeschlagen:

Das Drahtnetz wird durch die von den abströmenden Gasen abgegebene Energie aufgeheizt. An seiner Oberfläche laufen Reaktionen ab. Es ist anzunehmen, daß es sich dabei sowohl um Oxidations- als auch um Pyrolysereaktionen handelt. Infolge dieser Reaktionen werden vom Netz aus aktive Teilchen in die Flamme geliefert. Wird nun durch eine Störung die Flammengeschwindigkeit herabgesetzt, nähert sich also die Flamme dem Netz, so erreichen von dort aus mehr aktive Teilchen die Flamme. Die Flammengeschwindigkeit wird also wieder steigen und die Flamme sich wieder weiter vom Netz entfernen. Eine Störung der Flamme, die zu einer Erhöhung der Flammengeschwindigkeit führt, wird entsprechend durch Abnahme der Nachlieferung aktiver Teilchen in die Flamme kompensiert.

Versuche zur Deutung des Mechanismus der Ätheroxidation stoßen wegen der Vielfalt der denkbaren Reaktionen und wegen der zur Zeit noch sehr beschränkten Kenntnis der kinetischen Daten von Elementarreaktionen auf erhebliche Schwierigkeiten. Man hat außerdem damit zu rechnen, daß - je nach den Versuchsbedingungen - ein mehr oder weniger großer Anteil der Moleküle andere Reaktionswege durchlaufen wird.

Die langsame Oxidation von Äthern in der Gasphase ist eine Radikal-Kettenreaktion. Dies kann unter anderem

aus der Beeinflußbarkeit der Reaktion (bei Experimenten nach der sogenannten statischen Methode) durch den Zustand der Wand, durch geringe Mengen von Zusätzen und aus dem zeitlichen Verlauf der Umsetzung (Auftreten einer Induktionsperiode) geschlossen werden. Der Mechanismus der Oxidation von Äthern in der Gasphase wurde von WADDINGTON [52] [53], CHAMBERLAIN und WALSH [54], LEMAY und OUELLET [55], MINKOFF und TIPPER [56], SALOOJA [57], EASTWOOD und HINSHELWOOD [58], W. G. AGNEW und Mitarbeitern [24] [59] und anderen diskutiert. (In fast allen diesen Arbeiten wird die Ätheroxidation nur am Beispiel des Diäthyläthers besprochen).

Als Einleitungsreaktion ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen wahrscheinlich die Entfernung eines Wasserstoffatoms aus dem Äthermolekül durch ein Radikal anzunehmen. Diese Reaktion wird bevorzugt mit dem α-Wasserstoffatom der Äthylgruppe ablaufen [57], also nach:

(1) $CH_3OC_2H_5 + R^{\bullet} \longrightarrow CH_3OC^{\bullet}HCH_3 + RH$

Mit den Wasserstoffatomen der Endgruppen wird diese Reaktion nur in geringerem Maße ablaufen:

(2) $CH_3OC_2H_5 + R^{\bullet} \quad CH_3OCH_2CH_2^{\bullet} + RH$

beziehungsweise

(3) $CH_3OC_2H_5 + R^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}CH_2OCH_2CH_3 + RH$

Der Grund dafür liegt in der geringeren Aktivierungsenergie *) für die Reaktion (1), deren Einfluß wahr-

---

*) Die zunehmende Reaktionsfähigkeit in der Reihe primär - sekundär - tertiär gebundenes Wasserstoffatom gilt nicht nur für Kohlenwasserstoffe, sondern konnte auch bei anderen Verbindungen festgestellt werden [69].

scheinlich nicht durch die vergleichsweise ungünstigeren sterischen Verhältnisse kompensiert wird [68].

Bei Experimenten nach der statischen Methode erfolgt die Einleitung analog zu (1), aber durch Angriff von Sauerstoffmolekülen auf Brennstoffmoleküle, also zum Beispiel nach:

(1 a) $CH_3OC_2H_5 + O_2 \longrightarrow CH_3C{\cdot}HCH_3 + HO_2^{\cdot}$

SHTERN [51] nimmt an, daß die entsprechende Reaktion bei Kohlenwasserstoffen eine Aktivierungsenergie von 40 bis 50 kcal·Mol^{-1} aufweise. Im Gegensatz zu Experimenten nach der statischen Methode erfolgt die Reaktionseinleitung in Flammen aber immer in Gebieten, denen Gebiete verhältnismäßig hoher Radikalkonzentrationen (nämlich die eigentliche Reaktionszone) räumlich benachbart sind. Infolge der Diffusion werden aus diesen Bereichen Radikale an den Beginn der Reaktionszone nachgeliefert. Deshalb ist in Flammen die Einleitung der Reaktion durch die Elementarschritte (1) bis (3) möglich. Da sie wesentlich geringere Aktivierungsenergien erfordert als die Einleitung durch Reaktionen vom Typ (1 a), wird in Flammen der weitaus größte Anteil der umgesetzten Äthermoleküle über die Schritte (1) bis (3) in die Umsetzung eintreten.

W. G. AGNEW und J. T. AGNEW [24] glauben, daß unter ihren Versuchsbedingungen die Einleitung in großem Ausmaß durch pyrolytischen Zerfall der Äthermoleküle erfolge, und zwar nach:

$$C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CH_3^{\cdot} + {\cdot}CH_2OC_2H_5$$

Dies ist nur denkbar wenn die Dissoziationsenergie der entsprechenden C-C-Bindung ziemlich klein ist, was je-

doch nach den Angaben bei STEACIE [62] und bei SEMENOV [60] für die Dissoziationsenergien von C-C-Bindungen in verschiedenen aliphatischen Molekülen unwahrscheinlich ist. Aus ähnlichen Gründen ist auch ein Zerfall des Methyläthyläthers in $CH_3^{\cdot}$ und $C_2H_5O^{\cdot}$ oder in $C_2H_5^{\cdot}$ und $CH_3O^{\cdot}$ relativ unwahrscheinlich.

Die auf diese Weise entstandenen Ätherradikale $CH_3OC^{\cdot}HCH_3$ (beziehungsweise $^{\cdot}CH_2OC_2H_5$ oder $CH_3OCH_2CH_2^{\cdot}$) reagieren mit Sauerstoff:

(4) $CH_3OC^{\cdot}HCH_3 + O_2 \longrightarrow CH_3OCH(OO^{\cdot})CH_3$

(Beziehungsweise es entstehen dabei aus den Radikalen $^{\cdot}CH_2OC_2H_5$ und $CH_3OCH_2CH_2^{\cdot}$ die entsprechenden Peroxiradikale).

AGNEW [24] nimmt an, um die Bildung von Äthylen zu erklären, daß die Ätherradikale, statt mit O_2 zu reagieren, auch an einer der beiden C-O-Bindungen zerfallen können, also auf den Fall des Methyläthyläthers übertragen:

(5) $CH_3OC^{\cdot}HCH_3 \longrightarrow CH_3O^{\cdot} + C_2H_4$

oder

(6) $CH_3OC^{\cdot}HCH_3 \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CH_3CHO$

Entsprechende Reaktionen werden auch von SALOOJA [57] angeführt. Der Zerfall der Ätherradikale, die bei Reaktion (3) entstehen, könnte daher auch zur Formaldehydbildung führen:

(7) $^{\cdot}CH_2OC_2H_5 \longrightarrow HCHO + C_2H_5^{\cdot}$

MINKOFF und TIPPER [56] meinen jedoch, Reaktionen vom Typ (5) bis (7) ausschließen zu können, weil die Aktivierungsenergien für diese Reaktionen sehr niedrig sein

müßten, damit sie bei den niedrigen Temperaturen mit der Reaktion (4) konkurrieren könnten.

Im vorliegenden Fall erscheint es indessen sinnvoll, das Auftreten der Reaktion (7) anzunehmen, weil in den Produkten der kalten Flamme des Methyläthyläthers Äthan aus Äthylradikalen durch Wasserstoffabstraktion von anderen Molekülen entstanden ist. Die Reaktion (7) ist innerhalb des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus die einzige Quelle für Äthylradikale.

Im Falle des Diäthyläthers würden bei den entsprechenden Reaktionen mehr Produkte mit zwei Kohlenstoffatomen entstehen, was sich jedoch nicht in dem relativen Anteil von solchen Verbindungen in den aus der Flamme gezogenen Proben bemerkbar zu machen braucht, weil ein großer Teil der bei dem Zerfall von Ätherradikalen entstehenden Verbindungen schnell weiter abgebaut wird. (Vergleiche die Analysenergebnisse von AGNEW [24]).

Als Folge der Reaktionen vom Typ (5) bis (7) entstehen Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthylen, Äthan, (aus Äthylradikalen) und Methanol (aus Methoxiradikalen).

Für das Weiterreagieren der in Reaktionen vom Typ (4) entstehenden Ätherperoxiradikale kommen mehrere Möglichkeiten in Frage, und zwar zum Beispiel Entfernung von Wasserstoff aus anderen Molekülen:

(8) $CH_3OCH(OO^{\cdot})CH_3 + RH \longrightarrow CH_3OCH(OOH)CH_3 + R^{\cdot}$

Der Zerfall des gebildeten Hydroperoxids (nach WADDINGTON [53] und anderen Autoren) führt zur Kettenverzweigung:

(9) $CH_3OCH(OOH)CH_3 \longrightarrow CH_3O^{\cdot} + CH_3CHO + OH^{\cdot}$

Hydroperoxide sind von den meisten Autoren als Zwischenprodukte für die entartete Verzweigung, deren Auftreten nach SEMENOV (siehe zum Beispiel in [60]) zur Erklärung einiger bei der Oxidation gasförmiger organischer Verbindungen auftretender Erscheinungen gefordert werden muß, angenommen werden.

Indessen ist es nach Untersuchungen von FOK und NALBANDJAN [61] an Methan, Äthan und Propan nicht sicher, ob die Ätherperoxiradikale bei Temperaturen oberhalb etwa 300 °C überhaupt lange genug stabil sind, so daß die Reaktionsfolge (8) und (9) in merklichem Maße ablaufen kann. SEMENOV [60], SHTERN [51] und andere Autoren nehmen deshalb an, daß bei genügend hoher Temperatur der weitaus überwiegende Teil der Peroxiradikale in radikalische und nichtradikalische Bruchstücke zerfällt. Für das nach Reaktion (4) gebildete Radikal würde dies folgendermaßen zu formulieren sein:

(10) $CH_3OCH(OO^{\cdot})CH_3 \longrightarrow OH^{\cdot} + CH_3CHO + HCHO$

oder

(11) $CH_3OCH(OO^{\cdot})CH_3 \longrightarrow HO_2^{\cdot} + C_2H_4 + HCHO$

Die dabei gebildeten Acetaldehydmoleküle könnten ebenfalls für die entartete Verzweigung verantwortlich sein, und zwar durch Reaktion [60]:

(12) $CH_3CHO + + O_2 \longrightarrow CH_3CO^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$

Für die anderen beiden Arten von Ätherperoxiradikalen wären die entsprechenden Reaktionen zu formulieren:

(13) $CH_3OCH_2CH_2OO^{\cdot} \longrightarrow CH_3O^{\cdot} + 2HCHO$

(14) $CH_3OCH_2CH_2OO^{\cdot} \longrightarrow HO_2^{\cdot} + CH_3CHO + HCHO$

(15) $\cdot OOCH_2OC_2H_5 \longrightarrow HO_2^{\cdot} + C_2H_4 + HCHO$

(16) $\cdot OOCH_2OC_2H_5 \longrightarrow OH^{\cdot} + CH_3CHO + HCHO$

In den Reaktionen (9) bis (16) entstehen also Formaldehyd, Acetaldehyd, Äthanol (aus Äthoxiradikalen), Methanol (aus Methoxiradikalen) und Wasser.

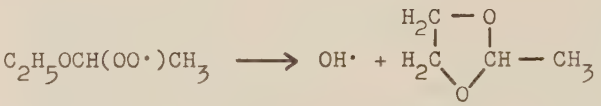
Die Tatsache, daß in den Produkten der kalten Flamme wesentlich mehr Äthanol als Äthan gefunden wurde, legt die Schlußfolgerung nahe, daß die Methyläthylätherradikale ($CH_3OC^{\cdot}HCH_3$, $^{\cdot}CH_2OC_2H_5$, $CH_3OCH_2CH_2^{\cdot}$) bevorzugt in Reaktionen vom Typ (4) und nur in geringem Maße in Reaktionen vom Typ (5) bis (7) umgesetzt werden, da nur bei den Folgereaktionen der ersteren Äthoxiradikale gebildet werden. Die Folgereaktionen der Reaktion (4) sind also wahrscheinlich die Hauptquellen für Formaldehyd, Acetaldehyd, Methanol und Äthylen, obwohl diese Stoffe auch in den Reaktionen (5) bis (7) entstehen können.

Der große Anteil von Wasser in den Produkten der Reaktion ist leicht zu verstehen, da in fast allen Reaktionen, die die nach Reaktionen vom Typ (4) entstehenden Ätherperoxiradikale eingehen können, $OH^{\cdot}$- oder wenigstens $HO_2^{\cdot}$-Radikale gebildet werden. (Vergleiche die Reaktionen (9) bis (12), (14) bis (16) und (18)). Außerdem treten bei der Umsetzung der Zwischenprodukte der Ätheroxidation noch eine Reihe weiterer Reaktionen auf, bei denen Wasser oder $OH^{\cdot}$-Radikale gebildet werden.

Die Betrachtung der Reaktionen (9) bis (11) und (13) bis (16) zeigt auch, daß gleichzeitig mit dem Wasser große Mengen von Aldehyden gebildet werden. Diese reagieren jedoch zum großen Teil weiter, so daß ihr An-

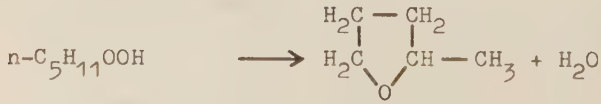
teil an den abgesaugten Reaktionsprodukten zwar noch groß, aber doch deutlich kleiner ist als der des Wassers.

Von AGNEW [24] wurde in der ersten Stufe der kalten Flamme von Diätjyläther die Ringverbindung 2-Methyl-1,3-Dioxolan gefunden. Er nahm an, daß diese aus dem Ätherperoxiradikal durch intramolekulare Abspaltung eines Hydroxylradikals entsteht:



Es ist denkbar, daß die Peroxiradikale $^{\cdot}OOCH_2OC_2H_5$ und $CH_3OCH_2CH_2OO^{\cdot}$ zu einer analogen Reaktion befähigt sind:

Eventuell kann diese Ringverbindung nur infolge zu geringer Konzentration nicht nachgewiesen werden. Das Peroxiradikal $CH_3OCH(OO^{\cdot})CH_3$ könnte bei einer analogen Reaktion nur einen viergliedrigen Ring bilden, der eventuell nicht stabil genug ist. Ähnliche Ringschlußreaktionen sind bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen bekannt: A. R. UBBELOHDE [95] fand zum Beispiel in den Produkten der langsamen Oxidation von n-Pentan neben anderen Ringverbindungen Methyltetrahydrofuran. UBBELOHDE nahm an, daß diese Verbindung durch intramolekulare Wasserabspaltung aus dem Zwischenprodukt n-Amylhydroperoxid entsteht:



Nach neuen Beobachtungen von CULLIS, FISH, SAEED und

TRIMM (63) treten bei der langsamen Oxidation von n-Hexan-Sauerstoff-Gemischen eine Reihe ähnlicher heterocyclischer Ringverbindungen auf. In der Arbeit von CULLIS und Mitarbeitern wurde festgestellt, daß die dazu notwendige intramolekulare Wasserstoffabspaltung aus Peroxiradikalen nur mit dem sekundären Wasserstoff der Methylengruppen, nicht aber mit dem primären Wasserstoff der endständigen Methylgruppen erfolgt. Wenn man diese Ergebnisse auf die Peroxiradikale des Methyläthyläthers übertragen kann, so bedeutet das, daß nur die Radikale $\cdot OOCH_2OCH_2CH_3$ und $CH_3OCH_2CH_2OO\cdot$ heterocyclische Ringverbindungen bilden können, da nur bei diesen der Peroxigruppe Methylengruppen zur Abstraktion sekundär gebundenen Wasserstoffs zur Verfügung stehen.

Statt der eben beschriebenen Ringbildung kann jedoch nach der intramolekularen Wasserstoffabspaltung auch eine Carbonylgruppe gebildet werden:

(18) $C_2H_5OCH_2OO\cdot \longrightarrow OH\cdot + C_2H_5O-C\begin{matrix}=O\\ \diagdown H\end{matrix}$

Auf diese Weise kann der mit dem Massenspektrometer nachgewiesene Ameisensäureäthylester entstanden sein. Es ist dann allerdings schwerer zu verstehen, weshalb die entsprechenden Carbonylverbindungen aus den beiden anderen Peroxiradikalen nicht nachgewiesen wurden. Ein möglicher Grund ist hier wiederum zu niedrige Konzentration dieser Verbindungen.

Die nachfolgenden Stufen der Umsetzung bestehen im wesentlichen aus dem Abbau beziehungsweise der Stabilisierung der entstandenen Radikale und der Oxidation der Aldehyde. Durch Stabilisierung der Radikale OH , $HO_2^{\cdot}$, $CH_3O^{\cdot}$, $C_2H_5O^{\cdot}$, $CH_3OO^{\cdot}$, $C_2H_5OO^{\cdot}$ und $C_2H_5^{\cdot}$ werden

Wasser, Wasserstoffperoxid, Methanol, Äthanol, Methylhydroperoxid, Äthylhydroperoxid und Äthan gebildet. (Die Hydroperoxide zerfallen größtenteils weiter).

Der überwiegende Teil des umgesetzten Äthers wird auf diese Art (Entfernung von Wasserstoff aus dem Äthermolekül durch sich stabilisierende Radikale) in die Reaktion eintreten. Dieser Reaktionstyp verläuft im allgemeinen recht schnell. (Zum Beispiel fanden LONG und SKIRROW [67] für die Reaktion

(19) $CH_3^{\bullet} + C_2H_5OC_2H_5 \longrightarrow CH_4 + {}^{\bullet}C_2H_4OC_2H_5$

eine Aktivierungsenergie von 9,7 $kcal \cdot Mol^{-1}$ und einen präexponentiellen Faktor von 10^{12} $Mol^{-1} cm^3 \cdot s^{-1}$.)

Für die Reaktionen, in denen die Radikale sich nicht stabilisieren, sondern mit Sauerstoffmolekülen weiterreagieren, gilt allgemein, daß die Bildung von Hydroperoxigruppen nur bei niedrigen Temperaturen bevorzugt sein wird. Bei höheren Temperaturen werden die gebildeten ROO•-Radikale zerfallen, ehe sie sich in Begegnungen mit anderen Molekülen durch Wasserstoffanlagerung für eine gewisse Zeit stabilisieren können.

Die Radikalstabilisierung durch Wasserstoffanlagerung kann nicht nur nach (1) bis (3) erfolgen. Die Rolle des Wasserstofflieferanten kann ebensogut von anderen Molekülen, insbesondere von Acetaldehyd [56] [57] u. a. und von Formaldehyd [4] [57] [70] [75] übernommen werden, allgemein:

(20) $R^{\bullet} + CH_3CHO \longrightarrow RH + CH_3CO^{\bullet}$

Der Wasserstoff der Carbonylgruppen der Aldehyde ist ziemlich locker gebunden.

Das gebildete Acetylradikal kann mit Sauerstoff reagieren, wobei schließlich unter anderem Essigsäure entsteht [4] [55] [76] u. a.:

(21) $CH_3CO^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CH_3COOO^{\cdot}$

(22) $CH_3COOO^{\cdot} + RH \longrightarrow CH_3COOOH + R^{\cdot}$

Danach folgt der Verzweigungsschritt

(23) $CH_3COOOH \longrightarrow CH_3COO^{\cdot} + OH^{\cdot}$

und schließlich

(24) $CH_3COO^{\cdot} + RH \longrightarrow CH_3COOH + R^{\cdot}$

Das Acetylperoxiradikal $CH_3COOO^{\cdot}$ ist oberhalb 150 °C schon ziemlich instabil, so daß es auch auf andere Arten weiterreagieren wird. Nach LAIDLER [74] verläuft Reaktion (21) anders:

(25) $CH_3CO^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HCHO + CO + OH^{\cdot}$

NEIMANN [73] nimmt für die Reaktion von Acetylradikalen mit Sauerstoff einen anderen Weg an:

(26) $CH_3CO^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CH_3COOO^{\cdot} \longrightarrow CH_3O^{\cdot} + CO_2$

Eine Reihe von Autoren [55] [60] [67] [72] [73] führen außerdem noch den Zerfall des Acetylradikals ein:

(27) $CH_3CO^{\cdot} \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CO$

Diese Reaktion scheint aber weniger Bedeutung zu haben, als normalerweise angenommen wird. So ist die Reaktion (26) nach Experimenten von NEIMANN und Mitarbeitern [73] bei Anwesenheit von nicht zu wenig Sauerstoff erheblich schneller als Reaktion (27). Nach BAILEY und NORRISH [18] entsteht Essigsäure auch in folgenden Reaktionen:

(28) $CH_3CHO + O_2 \longrightarrow CH_3COOOH$

Darauf folgen die Schritte (23) und (24).

Die in den Reaktionsprodukten nachgewiesene Essigsäure entsteht also mit großer Wahrscheinlichkeit aus Acetaldehyd, und zwar über die Reaktionsfolge (20) bis (24) oder (28) - (23) - (24).

Das in der der Reaktion (20) entsprechenden Reaktion

(29) $R^{\bullet} + HCHO \longrightarrow RH + HCO^{\bullet}$

gebildete Formylradikal ist infolge seiner relativ hohen H-C-Bindungsdissoziationsenergie [56] recht stabil. Es kann daher nach SALOOJA [71] kettenabbrechend wirken:

(30) $HCO^{\bullet} + OH^{\bullet} \longrightarrow CO + H_2O$

Häufiger wird es aber durch Reaktion mit Sauerstoffmolekülen Kohlenmonoxid bilden [77]:

(31) $HCO^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HCO_3^{\bullet} \longrightarrow CO + HO_2^{\bullet}$

Bei den in der Flamme herrschenden Temperaturen kann die Bildung von Perameisensäure und die Kettenverzweigung auf Grund des Zerfalls dieser Verbindung gegenüber der Reaktion (24) sicher vernachlässigt werden [56].

Den Hydroxylradikalen steht praktisch nur der Weg zur Stabilisierung durch Wasserstoffanlagerung offen, nur wenige werden wegen der geringen Radikalkonzentrationen über Rekombinationsreaktionen wie zum Beispiel (30) Kettenabbrüche verursachen.

Die Hydroperoxiradikale $HO_2^{\bullet}$ können sich ähnlich durch Wasserstoffabstraktion zu Wasserstoffperoxid umsetzen und damit stabilisieren oder auf eine andere Art (Rekombinationsvorgänge) in stabile Produkte übergehen. Bei hohen Temperaturen wird das gebildete Wasserstoff-

peroxid aber auch langsam in Hydroxylradikale zerfallen und dadurch Verzweigungen verursachen.

Die Methoxiradikale $CH_3O^{\cdot}$ können sich stabilisieren

(32) $CH_3O^{\cdot} + RH \longrightarrow CH_3OH + R^{\cdot}$

oder zerfallen [74]

(33) $CH_3O^{\cdot} \longrightarrow HCHO + H^{\cdot}$

oder mit Sauerstoff reagieren [78]:

(34) $CH_3O^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HCHO + HO_2^{\cdot}$

Nach SEMENOV [60] ist die Zerfallsreaktion (33) unwahrscheinlich, weil sie mit mindestens 20 kcal·Mol^{-1} endotherm sein muß. (Es ist die Dissoziationsenergie der gespaltenen C-H-Bindung von der Bildungsenergie der zweiten C-O-Bindung abzuziehen). Diese Schlußfolgerung wird durch Ergebnisse von Experimenten [79] gestützt. Eine seltene, aber wichtige Reaktion der Methoxiradikale ist:

(35) $CH_3O^{\cdot} + OH^{\cdot} \longrightarrow HCHO^{*} + H_2O$

Diese Reaktion führt zur Bildung von angeregtem Formaldehyd. - Andere Reaktionen, die zur Bildung von angeregtem Formaldehyd führen, werden zusammen mit Reaktion (35) weiter unten besprochen.

Für Äthoxiradikale wurden folgende Reaktionen vorgeschlagen [24] [52] [57] u. a.:

(36) $C_2H_5O^{\cdot} + RH \longrightarrow C_2H_5OH + R^{\cdot}$

oder (insbesondere bei höherer Temperatur) [52] [66] [80] [82] u. a.:

(37) $C_2H_5O \longrightarrow HCHO + \cdot CH_3$

und [24] [52] [57]

(38) $C_2H_5O^{\cdot} \longrightarrow CH_3CHO + H^{\cdot}$

Auf Grund der Ergebnisse der Bestimmung der Bildungsenthalpie des Ätheroxiradikals durch REBBERT und LAIDLER [81] muß bei Reaktion (37) eine Bindungsdissoziationsenergie von etwa 10 kcal·Mol^{-1}, bei Reaktion (38) eine von 16 kcal·Mol^{-1} aufgebracht werden.

Die Äthylradikale können sich stabilisieren [24] [66]

(39) $C_2H_5^{\cdot} + RH \longrightarrow C_2H_6 + R^{\cdot}$

oder mit Sauerstoff reagieren

(40) $C_2H_5^{\cdot} + O_2 \longrightarrow C_2H_5OO^{\cdot}$

(41) $C_2H_5OO^{\cdot} \longrightarrow CH_3CHO + OH^{\cdot}$

(Reaktion (40) und (41) werden bei höheren Temperaturen als ein Schritt ablaufen). Nach LEMAY und OUELLET [55] ist auch

(42) $C_2H_5OO^{\cdot} \longrightarrow CH_3CO^{\cdot} + H_2O$

denkbar. Bei niedrigen Temperaturen kann sich das Äthylperoxiradikal stabilisieren [52]:

(43) $C_2H_5OO^{\cdot} + RH \longrightarrow C_2H_5OOH + R^{\cdot}$

Danach wird bei höheren Temperaturen der Verzweigungsschritt folgen:

(44) $C_2H_5OOH \longrightarrow C_2H_5O^{\cdot} + OH^{\cdot}$

Eine Alternative hierzu ist:

(45) $C_2H_5OOH \longrightarrow CH_3CHO + H_2O$

Äthylen wird nicht nur in den Schritten (11) und (15) gebildet, sondern auch in der von FREEMAN [49] und SALOOJA [57] angegebenen Reaktion:

(46) $C_2H_5^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + H^{\cdot}$

Wahrscheinlicher ist allerdings die von KNOX und NORRISH [83] und anderen [56] [57] angegebene Reaktion:

(47) $C_2H_5^{\cdot} + O_2 \longrightarrow C_2H_4 + HO_2^{\cdot}$

Schließlich ist noch die Reaktion

(48) $C_2H_5^{\cdot} + OH^{\cdot} \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$

denkbar, die zum Kettenabbruch führen würde.

Für die Tatsache, daß kein Methan gefunden wurde, bieten sich zwei Erklärungsmöglichkeiten an:

a.) Entweder werden während der Umsetzung Methylradikale nur in sehr geringen Mengen gebildet, oder
b.) die Geschwindigkeit der Stabilisierungsreaktion

(49) $CH_3^{\cdot} + RH \longrightarrow CH_4 + R^{\cdot}$

ist erheblich niedriger als die aller anderen Reaktionen, bei denen Methylradikale verbraucht werden.

Im ersten Fall wären alle zur Produktion von Methylradikalen führenden Vorgänge im Reaktionsschema zu vernachlässigen, also die Reaktionen (6), (27), (37) und natürlich auch die Einleitungsschritte, bei denen das Äthermolekül und ein Methyl- und ein anderes Radikal zerfallen soll, so wie sie von AGNEW für die Einleitung in seinen Diäthylätherflammen angenommen werden.

Die Reaktionen, die im zweiten Falle die Methylradikale erheblich schneller verbrauchen müßten als Reak-

tion (49), sind:

(50) $CH_3^{\cdot} + O_2 + M \longrightarrow CH_3OO^{\cdot} + M$

(51) $CH_3OO^{\cdot} \longrightarrow HCHO + OH^{\cdot}$

Diese Reaktionen werden von der Mehrzahl der Autoren vorgeschlagen, die Mechanismen für die langsame Kohlenwasserstoffoxidation diskutieren, meist in der Formulierung:

(50 a) $CH_3^{\cdot} + O_2 \longrightarrow HCHO + OH^{\cdot}$

Nach MARCOTTE und NOYES [84] ist auch die Reaktion

(52) $CH_3^{\cdot} + O_2 \longrightarrow CHO^{\cdot} + H_2O$

in Betracht zu ziehen. Außerdem kann das Radikal durch Rekombinationsreaktionen verbraucht werden, zum Beispiel in [85] [86]

(53) $CH_3^{\cdot} + CH_3CO^{\cdot} \longrightarrow C_2H_6 + CO$

und in Reaktionen des Typs

(54) $CH_3^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow CH_3R$

(Nach SEMENOV [60] besitzt das entstehende Molekül bereits für den Fall $R^{\cdot} = CH_3^{\cdot}$ genügend viele Schwingungsfreiheitsgrade, so daß es seine Energie in Stößen abgeben kann, ehe es zerfallen würde). - Der durch die drei letzten Reaktionen verursachte Umsatz dürfte aber klein gegen den durch die ersteren verursachten sein, so daß man die Diskussion auf die Frage beschränken kann, ob die Reaktionsfolge (50) - (51) schnell gegenüber Reaktionen vom Typ (49) ist.

Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, denn für Reaktionen vom Typ (49) werden Aktivierungsenergien von 8 bis 10 $kcal \cdot Mol^{-1}$ angegeben (siehe z. B. [67] [68]), während MARCOTTE und NOYES [84] für die Reaktion (52) und

VAN TIGGELEN [87] für die Reaktion (50 a) eine Aktivierungsenergie von etwa 0 beziehungsweise 1,5 kcal $\cdot Mol^{-1}$ angeben. Da die Methylradikale mit beiden Arten von Reaktionspartnern etwa gleich häufig zusammenstoßen werden und da es keinen Grund zu der Annahme gibt, daß der Einfluß der unterschiedlichen Aktivierungsenergien durch stark unterschiedliche präexponentielle Faktoren wieder wettgemacht wird, scheint die Folgerung berechtigt zu sein, daß die Methylradikale durch Reaktion mit Sauerstoffmolekülen verbraucht werden, ehe sie Wasserstoff anlagern können. -

Das vorliegende Versuchsmaterial gestattet es allerdings nicht, zu entscheiden, inwieweit hierneben die Ursache (a.) für die Abwesenheit des Methans verantwortlich ist. Eine solche Entscheidung wäre nur möglich, wenn Kohlendioxid nicht nach Reaktion (26) gebildet würde, sondern (in Konkurrenz zur Essigsäurebildung) nur nach:

(55) $CH_3COO\cdot \longrightarrow CH_3\cdot + CO_2$

Eine Entscheidung über diese Frage scheint zur Zeit noch nicht möglich zu sein. Sicher ist allerdings, daß unter den vorliegenden Bedingungen Kohlendioxid nicht durch Oxidation von Kohlenmonoxid entsteht, was NEIMANN und LUKOVNIKOV [88] mit Hilfe von radioaktiv markiertem Kohlenmonoxid nachweisen konnten.

Es soll nun auf die Ursache der Lichtemission der untersuchten kalten Flamme eingegangen werden. Seit langem ist bekannt, daß derartige Leuchterscheinungen von angeregten Formaldehydmolekülen ausgehen [9] [91] [92]. Die zur Anregung notwendige Energie beträgt etwa 77 kcal$\cdot Mol^{-1}$. Es fällt schwer, Molekül-Molekül- oder Radikal-Molekül-Reaktionen zu finden, bei denen der-

artig viel Energie freigesetzt wird. Da außerdem aus Messungen der Lichtintensität bekannt ist, daß nur ein Lichtquant pro etwa 10^7 umgesetzte Brennstoffmoleküle emittiert wird [89], während der Anteil an Formaldehyd in den Produkten gewöhnlich erheblich größer ist als dieses Verhältnis (im vorliegenden Fall beträgt er zum Beispiel einige Prozent), ist die Schlußfolgerung, daß nur eine Radikal-Radikal-Reaktion für die Bildung angeregten Formaldehyds verantwortlich sein kann, wahrscheinlich richtig.

Als geeignete Reaktionen wurden unter anderem vorgeschlagen:

			H
(56)	$CH_3^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow HCHO^* + H_2O$	- 100
(57)	$CH_3^{\bullet} + HCO_3^{\bullet}$	$\longrightarrow HCHO^* + H_2O + CO$	- 100

(LEWIS und VON ELBE [4])

(58)	$CH_3OO^{\bullet} + HO_2^{\bullet}$	$\longrightarrow HCHO^* + H_2O + O_2$	- 85

(MINKOFF und TIPPER [56])

(59)	$C_2H_5O^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	$\longrightarrow HCHO^* + C_2H_6$	- 70,9

(DAMKÖHLER und EGGERSGLÜSS [90])

(35)	$CH_3O^{\bullet} + OH^{\bullet}$	$\longrightarrow HCHO^* + H_2O$	- 96

(WALSH [94], GAYDON [93])

(Die Reaktionsenthalpien sind in $kcal \cdot Mol^{-1}$ angegeben).

Alle diese Reaktionen sind im vorliegenden Fall denkbar, wenn auch mit unterschiedlichen Wahrscheinlichkeiten. Nach neuen Arbeiten russischer Autoren [16] [17] ist es sehr wahrscheinlich, daß die Reaktion (35) für die Chemilumineszenz in kalten Flammen verantwortlich ist. Allerdings kann bisher nicht ausgeschlossen wer-

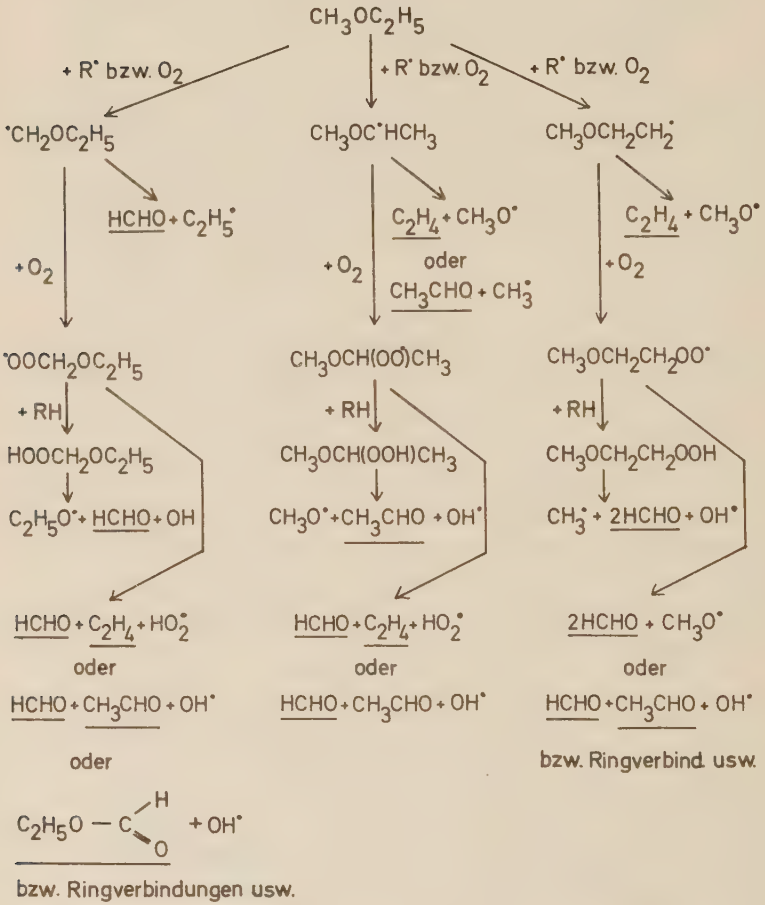
den, daß eventuell weitere der vorgeschlagenen Elementarschritte ebenfalls zur Bildung genügend hoch angeregter Formaldehydmoleküle beitragen.

Abschließend läßt sich zum Vergleich der kalten Flammen des Methyläthyläthers und des Diäthyläthers folgendes sagen: Die beiden Umsetzungen unterscheiden sich nur in den Anfangsschritten der Reaktion. Unter Anfangsschritten sind hier alle Elementarreaktionen von der Reaktionseinleitung bis zu den Schritten zu verstehen, bei denen das Grundgerüst des Brennstoffmoleküls abgebaut wird. Durch diese Abbaureaktionen entstehen in beiden Fällen im wesentlichen dieselben Zwischenprodukte. Die Tatsache, daß diese Zwischenprodukte bei beiden Äthern in ähnlichen Konzentrationsverhältnissen gefunden werden (siehe bei AGNEW [24]), legt die Schlußfolgerung nahe, daß die im Falle des Diäthyläthers in größeren relativen Mengen zu erwartenden Abbauprodukte mit zwei Kohlenstoffatomen schneller weiterreagieren als die Abbauprodukte mit nur einem Kohlenstoffatom.

Auf der folgenden Seite ist eine schematische Übersicht über den Verlauf der Oxidation des Methyläthyläthers gegeben, wie er in dieser Arbeit dargestellt ist. (Die Übersicht beschränkt sich auf die Anfangsschritte, Nebenreaktionen sind weggelassen, nachgewiesene Produkte sind unterstrichen).

Ein Teil der bei der Diskussion des Mechanismus auftretenden Fragen kann durch Untersuchungen mit markierten Brennstoffmolekülen geklärt werden, und zwar zum Beispiel:

Einleitung und Abbau des Brennstoffmoleküls



Anschließend Abbau eines großen Teils der Aldehyde und Zerfall oder Stabilisierung der Radikale durch Wasserstoffanlagerung.

1.) Ob Verbindungen mit zwei Kohlenstoffatomen nur aus dem Äthylrest des Methyläthyläthermoleküls stammen, oder ob auch Rekombinationsvorgänge zur Bildung solcher Verbindungen führen.
2.) Welcher Anteil der verschiedenen Verbindungen, die nur ein Kohlenstoffatom besitzen, aus den einzelnen Kohlenstoffatomen des Brennstoffmoleküls gebildet wird.
3.) Durch Zusetzen von bestimmten, markierten Reaktionsprodukten zum Frischgas könnte geklärt werden, welches Schicksal diese Verbindungen in der Flamme erleiden. Diese Untersuchungsmethode ist eventuell besonders aussichtsreich.

Als Untersuchungsverfahren käme jedoch nicht eine Markierung mit radioaktiven Kohlenstoffatomen (^{14}C) und eine spätere Messung der spezifischen Aktivitäten der gaschromatographisch getrennten Produkte in Frage. Während der vorliegenden Untersuchungen zeigte sich nämlich, daß man nur einen geringen Anteil der Flammengase als Probe absaugen kann, wenn man Störungen der Flamme und das Weiterreagieren der Probengase in der Sonde vermeiden will. Deswegen und wegen der relativ kleinen Zerfallskonstante der ^{14}C-Atome muß man einen ziemlich großen Prozentsatz der Brennstoffmoleküle markieren, da sonst die statistischen Schwankungen der Zählrate und des Nulleffekts eine hinreichend genaue Bestimmung der spezifischen Aktivitäten unmöglich machen. Die Preise von mit ^{14}C markierten Verbindungen gestatten jedoch eine solche Arbeitsweise nicht. Es ist deshalb vernünftiger, die Markierung mit dem Isotop ^{13}C vorzunehmen. Die aus der Flamme gezogenen Proben werden dann in einem Gaschromatographen getrennt

und der Ausgang des Gasleitungssystems des Gaschromatographen mit dem Probeneinlaßteil eines schnellregistrierenden Massenspektrometers verbunden. Auf diese Weise kann sofort an jeder einzelnen, aus dem Gaschromatographen tretenden Fraktion der Anteil der ^{13}C-Atome bestimmt werden.

7. Zusammenfassung

Eine einstufige kalte Flamme von Methyläthyläther wurde auf einem Brenner bei 190 Torr stabilisiert. Aus dieser Flamme wurden mit einer Quarzsonde Gasproben entnommen und mit einem Gaschromatographen, mittels eines Massenspektrometers und kolorimetrisch analysiert. Auf diese Weise konnte der Verlauf der Konzentrationen von dreizehn verschiedenen Bestandteilen des Gasgemischs in Abhängigkeit von der Höhe über dem Brenner bestimmt werden. Ein weiterer Bestandteil wurde mit dem Massenspektrometer nachgewiesen. Außerdem wurde der Temperaturverlauf über dem Brenner mit einem Thermoelement bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen stimmen weitgehend mit den Ergebnissen von ähnlichen Untersuchungen an den ersten Stufen von zweistufigen kalten Diäthylätherflammen überein. Dies gilt insbesondere für die Mengenverhältnisse der Produkte, für den Temperaturverlauf und für die Abwesenheit von Methan. Dagegen konnte Wasserstoff im vorliegenden Fall nicht nachgewiesen werden.

Im Anschluß an die Messungen wurden der Vorgang der Flammenstabilisierung und der Mechanismus der Reaktion diskutiert. Charakteristische Züge der vorgeschlagenen Folge von Elementarreaktionen sind: Reaktionseinleitung durch Angriff von Radikalen auf Brennstoffmoleküle, Konkurrenz zwischen Oxidation und Zerfall der so gebildeten Ätherradikale, Isomerisierung von Ätherperoxiradikalen nach Abspaltung von Hydroxylradikalen sowie Konkurrenz zwischen dieser und anderen Stabilisierungs- und Zerfallsreaktionen der Ätherperoxiradikale. Die in diesen Reaktionen gebildeten Aldehyde reagieren zum größten Teil weiter. Ein Teil der daneben gebildeten Radikale

stabilisiert sich durch Wasserstoffanlagerung, die übrigen werden weiter abgebaut. - Abschließend wird diskutiert, welche Verfahren für die Untersuchung des Reaktionsablaufes mit markierten Atomen zweckmäßig sind.

8. Anhang

Verfahren zur Darstellung des Methyläthyläthers

Etwas mehr als die berechnete Menge von Krusten und Petroleum befreites Natrium wird zerkleinert und unter Eiskühlung in einem Überschuß von wasserfreiem Methanol gelöst. (Es ist ein verhältnismäßig großer Überschuß notwendig, damit die Lösung nicht zu zähflüssig wird). Man verwendet dazu einen mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben, der nach Beendigung des Auflösens in die Syntheseapparatur eingebaut wird.

Dann wird langsam trockener Stickstoff durch die Syntheseapparatur geleitet und tropfenweise unter Rühren die berechnete Menge Äthyljodid zugegeben. Die Temperatur des Kolbeninhalts wird dabei auf etwa 50 °C gehalten. Das Eintropfen muß so langsam erfolgen, daß in einer Stunde nicht mehr als etwa 50 cm^3 Äthyljodid zugefügt werden. Die Synthese wird in einem abgedunkelten Raum vorgenommen, damit Verunreinigungen des Äthyljodids durch Photolyseprodukte auf ein möglichst geringes Maß beschränkt bleiben.

Der rohe Methyläthyläther wird über zerkleinertem, gereinigtem Natrium destilliert (siehe Abschnitt 2.1) und die ersten und die letzten Fraktionen des Destillats verworfen. Vor Beginn der Destillation wird die gesamte Destillationsanlage mit getrocknetem Stickstoff gespült. Der gereinigte Methyläthyläther wird sofort nach der Destillation in kleine Brenngasflaschen einkondensiert.

9. Literaturverzeichnis

1.) W. H. PERKIN sen., J. Chem. Soc. Transactions 41, (1882), 363

2.) W. JOST, „Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen", Springer-Verlag, Berlin 1939

3.) W. G. LOVELL, V. Symp. on Combustion (1955), 1

4.) B. LEWIS und G. VON ELBE, "Combustion, Flames and Explosions of Gases", Academic Press, Second Edition, New York 1961

5.) U. S. Pat. No. 2706740, vergl. Chemical Abstracts 49, (1955), 9907 a

6.) D. T. A. TOWNEND und N. R. MANDLEKAR, Proc. Roy. Soc. A 141, (1933), 484

7.) M. PRETTRE, Bull. Soc. Chim. France (Serie 4) 51, (1932), 1132

8.) L. WITHROW und G. M. RASSWEILER, Ind. Eng. Chem. 25, (1933), 1359

9.) H. J. EMELEUS, J. Chem. Soc. (1926), 2948

10.) J. C. POPE, F. J. DYKSTRA und G. EDGAR, J. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 1875, 2203, 2213

11.) M. MACCORMAC und D. T. A. TOWNEND, J. Chem. Soc. (1940), 143, 151

12.) R. E. DONOVAN und W. G. AGNEW, J. Chem. Phys. 23, (1955), 1592

13.) R. J. FORESTI, V. Symp. on Combustion (1955), 582

14.) G. N. SPOKES, VII. Symp. on Combustion (1959), 229

15.) H. FORMANEK, Dissertation, Göttingen 1962

16.) L. M. POSTNIKOV, V. F. SHUVALOV und V. YA. SHLYAPINTOKH, Izvest. Akad. Nauk SSSR (Ser. fiz.) 27, (1963), 735 (engl. Übers. Seite 734)

17.) V. I. PAPISOVA, V. YA. SHLYAPINTOKH und R. F. VASILEV, Uspekhi Khim. (1965), 1416 (engl. Übers. Seite 599)

18.) H. C. BAILEY und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. A 212, (1952), 311
19.) W. G. AGNEW, J. T. AGNEW und K. WARK, V. Symp. on Combustion (1955), 766
20.) W. G. AGNEW und J. T. AGNEW, Ind. Eng. Chem. 48, (1956), 2224
21.) J. T. AGNEW, W. G. AGNEW und K. WARK, VI. Symp. on Combustion (1957), 894
22.) W. G. AGNEW, Combust. Flame 4, (1960), 29
23.) W. G. AGNEW, Combust. Flame 6, (1962), 361
24.) W. G. AGNEW, J. T. AGNEW, X. Symp. on Combustion (1965), 123
25.) A. G. GAYDON, G. N. SPOKES und J. VAN SUCHTELEN, Proc. Roy. Soc. A 256, (1960), 323
26.) A. WILLIAMSON, Justus Liebigs Annalen der Chemie 81, (1852), 73
27.) Lehrbücher der organischen Chemie
28.) W. M. SMIT, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physikal. Chem. 66, (1962), 779
29.) R. BRUNKEN, Z. physik. Chem. (Frankfurt) n. F. 39, (1963), 160
30.) V. N. IPATIEFF und R. L. BURWELL jr., J. Am. Chem. Soc. 63, (1941), 969
31.) A. BERTHOUD und R. BRUM, J. Chim. Phys. 21, (1924), 143
32.) F. A. COTTON und J. R. LETO, J. Am. Chem. Soc. 80, (1958), 4823
33.) J. POWLING, Fuel 28, (1949), 25
34.) A. EGERTON und S. K. THABET, Proc. Roy. Soc. A 211, (1952), 445
35.) A. G. GAYDON und H. G. WOLFHARD, "Flames", Second Edition, London 1960, Seiten 29 f. und 62 f.
36.) H. BEHRENS, Z. physik. Chem. 196, (1950), 78

37.) J. P. BOTHA und D. B. SPALDING, Proc. Roy. Soc. A 225, (1954), 71

38.) U. BONNE, Dissertation, Göttingen 1964

39.) K. SPENCE und D. T. A. TOWNEND, III. Symp. on Combustion (1949), 404

40.) M. HSIEH und D. T. A. TOWNEND, J. Chem. Soc. (1939), 337

41.) R. W. B. PEARSE und A. G. GAYDON, "The Identification of Molecular Spectra", Chapman & Hall Ltd., London 1963

42.) a. U. BONNE, TH. GREWER und H. GG. WAGNER, Z. physik. Chem. (Frankfurt) n. F. 26, (1960), 93

b. W. JOST und H. GG. WAGNER im „Handbuch der Raumexplosionen", herausgegeben von H. H. Freytag, Verlag Chemie, Weinheim 1965

43.) E. BAYER, „Gaschromatographie", zweite Auflage, Berlin 1962

44.) C. E. BRICKER und H. R. JOHNSON, Anal. Chem. 17, (1945), 400

45.) R. M. FRISTROM in "Experimental Methods in Combustion Research", herausgegeben von I. Surugue, Pergamon Press, New York 1961

46.) C. F. CULLIS und E. FERSHT, Combust. Flame 7, (1963), 185, 353

47.) R. M. FRISTROM und A. A. WESTENBERG, "Flame Structure", McGraw - Hill, New York 1965

48.) G. PILCHER, A. S. PELL und D. J. COLEMAN, Trans. Faraday Soc. 60, (1964), 499

49.) J. A. N. A. F. - Thermochemical Tables, Clearinghouse for Scientific and Technical Information, D. R. Stull (Project Director) et al., Springfield 1965

50.) F. D. ROSSINI u. a., Nat. Bur. Stand. Circular 500:

"Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties", Washington 1952

51.) V. YA. SHTERN, "The Gas Phase Oxidation of Hydrocarbons", transl. by M. T. Mullins, Pergamon Press, Oxford 1964

52.) D. J. WADDINGTON, Proc. Roy. Soc. A 252, (1959), 260

53.) D. J. WADDINGTON, VII. Symp. on Combustion (1959), 165

54.) G. H. N. CHAMBERLAIN und A. D. WALSH, III. Symp. on Combustion (1949), 368, 375

55.) A. LEMAY und C. OUELLET, Can. J. Chem. 33, (1955), 1316

56.) G. J. MINKOFF und C. F. H. TIPPER, "Chemistry of Combustion Reactions", Butterworths, London 1962

57.) K. C. SALOOJA, Combust. Flame 9, (1965), 33

58.) T. A. EASTWOOD und C. HINSHELWOOD, J. Chem. Soc. (1952), 733

59.) L. H. S. ROBLEE jr., J. T. AGNEW und K. WARK jr., Combust. Flame 5, (1961), 65

60.) N. N. SEMENOV, „Einige Probleme der chemischen Kinetik und Reaktionsfähigkeit", Akademie-Verlag, Berlin 1961, (Übersetzung der 1958 erschienenen zweiten Auflage des Originals)

61.) W. A. FOK und A. B. NALBANDJAN, Dokl. Akad. Nauk SSSR 67, (1949), 499, 85, (1953), 1093 und 89, (1953), 125

62.) E. W. R. STEACIE, "Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold, New York 1954

63.) C. F. CULLIS, A. FISH, M. SAEED und D. L. TRIMM, Proc. Roy. Soc. A 289,(1966), 402

64.) M. USSANOWITSCH und R. ROSENTRETER, Z. physik. Chem. A 165, (1933), 49

65.) A. EUCKEN und E. U. FRANCK, Z. Elektrochem. 52, (1948), 195
66.) K. J. LAIDLER und D. J. McKENNEY, Proc. Roy. Soc. A 278, (1964), 505
67.) J. LONG und G. SKIRROW, Trans. Faraday Soc. 58, (1962), 1402
68.) Z. G. SZABO, „Fortschritte in der Kinetik der homogenen Gasreaktionen", D. Steinkopff, Darmstadt 1961
69.) A. F. TROTMAN-DICKENSON und E. W. R. STEACIE, J. Chem. Phys. 19, (1951), 169, 329
70.) C. F. CULLIS und C. N. HINSHELWOOD, Disc. Faraday Soc. 2, (1947), 117
71.) K. C. SALOOJA, Combust. Flame 9, (1965), 373
72.) F. O. RICE und K. F. HERZFELD, J. Am. Chem. Soc. 56, (1934), 284
73.) M. B. NEIMANN, W. J. JEFREMOV, N. K. SERDJUK und A. F. LUKOVNIKOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR (Ser. Khim.) (1956), 408
74.) K. J. LAIDLER, "Chemical Kinetics", McGraw-Hill, New York 1950
75.) A. C. McEWAN und C. F. H. TIPPER, Proc. Roy. Soc. A 220, (1953), 266 und 216, (1953), 280
76.) C. A. McDOWELL und J. B. FARMER, V. Symp. on Combustion (1955), 453
77.) E. C. A. HORNER, D. W. G. STYLE und D. SUMMERS, Trans. Faraday Soc. 50, (1954), 1201
78.) P. L. HANST und J. G. CALVERT, J. Phys. Chem. 63, (1959), 104
79.) F. F. RUST, F. H. SEABOLD und W. E. VAUGHAN, J. Am. Chem. Soc. 72, (1950), 338
80.) G. R. FREEMAN, Proc. Roy. Soc. A 245, (1958), 49
81.) R. E. REBBERT und K. J. LAIDLER, J. Chem. Phys. 20, (1952), 547

82.) R. E. FERGUSON und C. R. YOKLEY, VII. Symp. on Combustion (1959), 113
83.) J. H. KNOX und R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. A 221, (1953), 151
84.) a. F. B. MARCOTTE und W. A. NOYES jr., J. Chem. Soc. 74, (1952), 783
b. F. B. MARCOTTE und W. A. NOYES jr., Faraday Soc. 10, (1951), 236
85.) J. G. ROOF und F. E. BLACET, J. Am. Chem. Soc. 63, (1941), 1126
86.) R. SPENCE und W. WILD, J. Chem. Soc. (1941), 590
87.) A. VAN TIGGELEN, Ann. Mines Belg. 43, (1942), 117
88.) A. F. LUKOVNIKOV, M. B. NEIMANN, Zh. Fiz. Khim. 29, (1955), 1410
89.) J. C. TOPPS und D. T. A. TOWNEND, Trans. Faraday Soc. 42, (1946), 345
90.) G. DAMKÖHLER und W. EGGERSGLÜSS, Z. physikal. Chem. B 51, (1942), 157
91.) A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. A 152, (1935), 354
92.) V. KONDRATIEV, Z. Physik 63, (1930), 323
93.) A. G. GAYDON, N. P. W. MOORE und J. R. SIMONSON, Proc. Roy. Soc. A 230, (1955), 1
94.) A. D. WALSH, Trans. Faraday Soc. 43, (1947), 297
95.) A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. A 152, (1935), 378

Lebenslauf

Am 28. Mai 1936 wurde ich in Berlin als Sohn des Lehrers Kurt Hattwig und seiner Ehefrau Elisabeth, geborene Lessenthin, geboren. Ich besuchte ab 1942 die Volksschule in Berlin-Mahlsdorf-Süd, später - infolge der Kriegsereignisse - die Volksschulen in Domnau in Ostpreußen (in den Jahren 1943 bis 1944), in Mies im ehemaligen Sudetengau (1944 bis zum Kriegsende) und schließlich in Hambergen-Ströhe in der Nähe von Bremen. Ab 1947 besuchte ich die Oberschule am Barkhof in Bremen. Dort legte ich Ostern 1955 die Reifeprüfung ab.

Seit dem Wintersemester 1955/56 studiere ich an der Georg-August-Universität zu Göttingen Chemie. Im Februar 1959 bestand ich das Diplom-Vorexamen. Seit September 1960 bin ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost tätig. Im Februar 1962 bestand ich das Diplom-Hauptexamen. Das Thema der Diplomarbeit lautete: „Untersuchungen über die H_2-O_2-Reaktion mit der Methode der adiabatischen Kompression".

Die vorliegende Arbeit entstand unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost.